

Filterzentrifuge zur gravimetrischen Analyse von Partikeln in Suspensionen

Von der Fakultät Konstruktions-, Produktions- und Fahrzeugtechnik
der Universität Stuttgart zur Erlangung der Würde eines
Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.) genehmigte Abhandlung

Vorgelegt von
Dipl.-Phys. Markus Rochowicz
aus Stuttgart

Hauptberichter: Univ.-Prof. Dr.-Ing. Prof. E.h. Dr.-Ing. E.h. Dr. h.c. mult.
E. Westkämper

Mitberichter: Univ.-Prof. Dr.-Ing. J. Aurich

Tag der Einreichung: 28.01.2009

Tag der mündlichen Prüfung: 11.11.2010

Institut für Industrielle Fertigung und Fabrikbetrieb der Universität Stuttgart
2010

IPA-IAO Forschung und Praxis

Berichte aus dem
Fraunhofer-Institut für Produktionstechnik und
Automatisierung (IPA), Stuttgart,
Fraunhofer-Institut für Arbeitswirtschaft und
Organisation (IAO), Stuttgart,
Institut für Industrielle Fertigung und
Fabrikbetrieb (IFF), Universität Stuttgart
und Institut für Arbeitswissenschaft und
Technologiemanagement (IAT), Universität Stuttgart

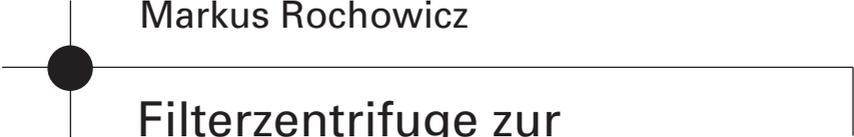
Herausgeber:

Univ.-Prof. Dr.-Ing. Prof. e.h. Dr.-Ing. e.h. Dr. h.c. mult. Engelbert Westkämper
und

Univ.-Prof. Dr.-Ing. habil. Prof. E.h. mult. Dr. h.c. mult. Hans-Jörg Bullinger
und

Univ.-Prof. Dr.-Ing. Dr.-Ing. E.h. Dieter Spath

Markus Rochowicz



Filterzentrifuge zur
gravimetrischen Analyse von
Partikeln in Suspensionen

Nr. 501

Dr.-Ing. Markus Rochowicz

Fraunhofer-Institut für Produktionstechnik und Automatisierung (IPA), Stuttgart

Univ.-Prof. Dr.-Ing. Prof. e.h. Dr.-Ing. e.h. Dr. h.c. mult. Engelbert Westkämper

ord. Professor an der Universität Stuttgart

Fraunhofer-Institut für Produktionstechnik und Automatisierung (IPA), Stuttgart

Univ.-Prof. Dr.-Ing. habil. Prof. E.h. mult. Dr. h.c. mult. Hans-Jörg Bullinger

ord. Professor an der Universität Stuttgart

Präsident der Fraunhofer-Gesellschaft, München

Univ.-Prof. Dr.-Ing. Dr.-Ing. E.h. Dieter Spath

ord. Professor an der Universität Stuttgart

Fraunhofer-Institut für Arbeitswirtschaft und Organisation (IAO), Stuttgart

D 93

ISBN 978-3-939890-67-6

Jost Jetter Verlag, Heimsheim

Dieses Werk ist urheberrechtlich geschützt. Die dadurch begründeten Rechte, insbesondere die der Übersetzung, des Nachdrucks, des Vortrags, der Entnahme von Abbildungen und Tabellen, der Funksendung, der Mikroverfilmung oder der Vervielfältigung auf anderen Wegen und der Speicherung in Datenverarbeitungsanlagen, bleiben, auch bei nur auszugsweiser Verwertung, vorbehalten. Eine Vervielfältigung dieses Werkes oder von Teilen dieses Werkes ist auch im Einzelfall nur in den Grenzen der gesetzlichen Bestimmungen des Urheberrechtsgesetzes der Bundesrepublik Deutschland vom 9. September 1965 in der jeweils gültigen Fassung zulässig. Sie ist grundsätzlich vergütungspflichtig. Zuwiderhandlungen unterliegen den Strafbestimmungen des Urheberrechtsgesetzes.

© Jost-Jetter Verlag, Heimsheim 2010.

Printed in Germany.

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in diesem Werk berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, dass solche Namen im Sinne der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

Sollte in diesem Werk direkt oder indirekt auf Gesetze, Vorschriften oder Richtlinien (z. B. DIN, VDI, VDE) Bezug genommen oder aus ihnen zitiert worden sein, so kann der Verlag keine Gewähr für die Richtigkeit, Vollständigkeit oder Aktualität übernehmen. Es empfiehlt sich, gegebenenfalls für die eigenen Arbeiten die vollständigen Vorschriften oder Richtlinien in der jeweils gültigen Fassung hinzuzuziehen.

Druck: printsystem GmbH, Heimsheim

Geleitwort der Herausgeber

Über den Erfolg und das Bestehen von Unternehmen in einer marktwirtschaftlichen Ordnung entscheidet letztendlich der Absatzmarkt. Das bedeutet, möglichst frühzeitig absatzmarktorientierte Anforderungen sowie deren Veränderungen zu erkennen und darauf zu reagieren.

Neue Technologien und Werkstoffe ermöglichen neue Produkte und eröffnen neue Märkte. Die neuen Produktions- und Informationstechnologien verwandeln signifikant und nachhaltig unsere industrielle Arbeitswelt. Politische und gesellschaftliche Veränderungen signalisieren und begleiten dabei einen Wertewandel, der auch in unseren Industriebetrieben deutlichen Niederschlag findet.

Die Aufgaben des Produktionsmanagements sind vielfältiger und anspruchsvoller geworden. Die Integration des europäischen Marktes, die Globalisierung vieler Industrien, die zunehmende Innovationsgeschwindigkeit, die Entwicklung zur Freizeitgesellschaft und die übergreifenden ökologischen und sozialen Probleme, zu deren Lösung die Wirtschaft ihren Beitrag leisten muss, erfordern von den Führungskräften erweiterte Perspektiven und Antworten, die über den Fokus traditionellen Produktionsmanagements deutlich hinausgehen.

Neue Formen der Arbeitsorganisation im indirekten und direkten Bereich sind heute schon feste Bestandteile innovativer Unternehmen. Die Entkopplung der Arbeitszeit von der Betriebszeit, integrierte Planungsansätze sowie der Aufbau dezentraler Strukturen sind nur einige der Konzepte, welche die aktuellen Entwicklungsrichtungen kennzeichnen. Erfreulich ist der Trend, immer mehr den Menschen in den Mittelpunkt der Arbeitsgestaltung zu stellen - die traditionell eher technokratisch akzentuierten Ansätze weichen einer stärkeren Human- und Organisationsorientierung. Qualifizierungsprogramme, Training und andere Formen der Mitarbeiterentwicklung gewinnen als Differenzierungsmerkmal und als Zukunftsinvestition in *Human Resources* an strategischer Bedeutung.

Von wissenschaftlicher Seite muss dieses Bemühen durch die Entwicklung von Methoden und Vorgehensweisen zur systematischen Analyse und Verbesserung des Systems Produktionsbetrieb einschließlich der erforderlichen Dienstleistungsfunktionen unterstützt werden. Die Ingenieure sind hier gefordert, in enger Zusammenarbeit mit anderen Disziplinen, z. B. der Informatik, der Wirtschaftswissenschaften und der Arbeitswissenschaft, Lösungen zu erarbeiten, die den veränderten Randbedingungen Rechnung tragen.

Die von den Herausgebern langjährig geleiteten Institute, das

- Fraunhofer-Institut für Produktionstechnik und Automatisierung (IPA),
- Fraunhofer-Institut für Arbeitswirtschaft und Organisation (IAO),
- Institut für Industrielle Fertigung und Fabrikbetrieb (IFF), Universität Stuttgart,
- Institut für Arbeitswissenschaft und Technologiemanagement (IAT), Universität Stuttgart

arbeiten in grundlegender und angewandter Forschung intensiv an den oben aufgezeigten Entwicklungen mit. Die Ausstattung der Labors und die Qualifikation der Mitarbeiter haben bereits in der Vergangenheit zu Forschungsergebnissen geführt, die für die Praxis von großem Wert waren. Zur Umsetzung gewonnener Erkenntnisse wird die Schriftenreihe „IPA-IAO - Forschung und Praxis“ herausgegeben. Der vorliegende Band setzt diese Reihe fort. Eine Übersicht über bisher erschienene Titel wird am Schluss dieses Buches gegeben.

Dem Verfasser sei für die geleistete Arbeit gedankt, dem Jost Jetter Verlag für die Aufnahme dieser Schriftenreihe in seine Angebotspalette und der Druckerei für saubere und zügige Ausführung. Möge das Buch von der Fachwelt gut aufgenommen werden.

Engelbert Westkämper Hans-Jörg Bullinger Dieter Spath

Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand in meiner Zeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter und Gruppenleiter in der Abteilung Reinst- und Mikroproduktion am Fraunhofer Institut für Produktionstechnik und Automatisierung IPA, Stuttgart.

Herrn Professor Dr.-Ing. Prof. E.h. Dr.-Ing. E.h. Dr. h.c. mult. Engelbert Westkämper danke ich für die wissenschaftliche Betreuung und Förderung der Arbeit sowie die Übernahme des Hauptberichts.

In gleicher Weise danke ich Herrn Professor Dr.-Ing. Jan Aurich für die Übernahme des Mitberichts sowie die eingehende Durchsicht meiner Arbeit.

Bedanken möchte ich mich insbesondere auch bei allen beteiligten Kolleginnen, Kollegen und studentischen Hilfskräften der Abteilung Reinst- und Mikroproduktion, die durch ihre konstruktive Kritik und zielführende Diskussionsbereitschaft meine Arbeit unterstützt haben. Mein besonderer und freundschaftlicher Dank gilt den Herren Dr.-Ing. Jochen Schließer, Dr.-Ing. Andreas Schüle und Dr.-Ing. Udo Gommel für die vielen Anregungen und die wertvolle Unterstützung bei der Strukturierung der Arbeit.

Zum Dank für das entgegengebrachte Verständnis und den großen und nachhaltigen Rückhalt während des Entstehens der Arbeit widme ich das Buch meiner Frau Christine und meinen beiden Söhnen Nils und Janne Rochowicz.

Stuttgart, im November 2010

Markus Rochowicz

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	17
1.1	Problemstellung	17
1.2	Zielstellung und Vorgehensweise	19
2	Ausgangssituation und Aufgabenstellung	20
2.1	Begriffe und Definitionen	20
2.1.1	Technische Sauberkeit	20
2.1.2	Sauberkeit als Ganzes	22
2.2	Grenzen der etablierten gravimetrischen Analysen	24
2.2.1	Der dreistufige Prozess	24
2.2.2	Überwachung von Pigmentschmutz	26
2.3	Industriebedarf	28
2.3.1	Ursachenforschung zur Prozessoptimierung	29
2.3.2	Prozessüberwachung	30
2.4	Zusammenfassung und Aufgabenstellung	31
3	Analyse und Ableitung der Anforderungen	33
3.1	Analyse der zu bewertenden Suspensionen	33
3.1.1	Flüssigkeiten	33
3.1.2	Feststoffe/Partikel	38
3.2	Ableitung des Anwenderkreises – Marktbedarf	39
3.3	Stand der Reglementierung	41
3.4	Anforderungen an das Prüfverfahren	43
4	Stand der Technik	46
4.1	Indirekte Messverfahren zur Bestimmung von Partikeln in Flüssigkeiten	46
4.1.1	Parallelisierung und Automatisierung der gravimetrischen Analyse	46
4.1.2	Mikroskopische Analyse von Filtermembranen	47
4.1.3	Differenzdruckmessung an Analysesieben	48
4.1.4	Optische Bewertung von Analysesieben	48
4.2	Direkte Messverfahren zur Bestimmung von Partikeln in Flüssigkeiten	49
4.2.1	Erfassung von Einzelpartikeln	49

4.2.1.1	Extinktionspartikelzähler	49
4.2.1.2	Streulichtpartikelzähler	50
4.2.1.3	Coulter-Counter	50
4.2.1.4	Bildverarbeitung an suspendierten Partikeln	51
4.2.2	Erfassung von Partikelkollektiven	51
4.2.2.1	Trübungsmessung	51
4.2.2.2	Statische Lichtstreuung	52
4.2.2.3	Dynamische Lichtstreuung	52
4.2.2.4	Infrarotspektroskopie	53
4.2.2.5	Ultraschallextinktion	53
4.3	Bewertung der Messverfahren zur Bestimmung des Partikelgehalts von Suspensionen	54
4.4	Alternative Einzelprozessschritte zur gravimetrischen Analyse des Feststoffgehalts von Suspensionen	56
5	Konzeption und Realisierung einer Analysezentrifuge	59
5.1	Entwicklungsgrundlage einer Analysezentrifuge zur gravimetrischen Bestimmung des Feststoffgehaltes	59
5.2	Grundlagen der Zentrifugalfiltration	61
5.2.1	Filtration	61
5.2.2	Zentrifugation	64
5.3	Grundlagen der Zentrifugalentfeuchtung und Trocknung	66
5.4	Schwingungsverhalten und Unwuchtmessung	70
5.5	Abgleich der Konzeption mit dem Anforderungsprofil	74
5.6	Maschinenkonzept	76
5.7	Rotorkonzept	77
5.8	Realisierung der Analysezentrifuge	80
6	Entwicklung einer Methode zur Durchführung von Analysefiltrationen	83
6.1	Entwicklungsschritte	83
6.2	Sicherheitskonzept	84
6.3	Messwerterfassung und Signalauswertung	86
6.3.1	Basis der Unwuchtmessung	86
6.3.2	Unwuchtmessung in der Analysefilterzentrifuge	87
6.4	Auswahl und Charakterisierung von Testpartikeln und Probesuspensionen	88
6.4.1	Testpartikel	88
6.4.2	Flüssigkeiten	89
6.4.3	Charakterisierung der Probesuspensionen	91
6.5	Selektion geeigneter Analysefiltermembranen	93

6.5.1	Feststoffdurchschlag bei der Filtration	94
6.5.2	Bewertung von Porengröße und Medienverträglichkeit für Analysefilter	96
6.6	Analyseablauf	102
6.7	Prüfprozesseignung	105
6.8	Versuchsplanung	107
7	Versuche und Verifikation	111
7.1	Prüfmittelverwendbarkeit / Bestimmung der gravimetrischen Auflösung	111
7.1.1	Charakterisierung des Versuchsaufbaus	111
7.1.2	Bestimmung der Auflösungsgrenze	112
7.2	Bestimmung von Rückhalterate und Trübschlag	114
7.2.1	Einfluss der Filterporenweite	114
7.2.2	Einfluss der Drehzahl	115
7.3	Bestimmung von Trocknungsgrad und Restfeuchte	116
7.4	Zeitbedarf der Analysen	117
7.5	Tests zu Befüll- und Spülkonzepten	120
7.6	Bewertung der industriellen Anwendbarkeit des Verfahrens	121
8	Zusammenfassung und Ausblick	124
9	Summary	127
10	Literatur	131

Formelzeichen und Abkürzungen

A_F	[cm ²]	Filterfläche
a	[s/m ³]	spezifischer Filterkuchenwiderstand
b	[s/m ⁶]	spezifischer Filtermittelwiderstand
C	dimensionslos	Zentrifugenzahl: Vielfaches der Erdbeschleunigung
CKW		chlorierte Kohlenwasserstoffe
C_n	dimensionslos	Partikelkonzentration laut DIN EN ISO 14644 - 1
c_g		Feststoffmassenkonzentration
c_w	dimensionslos	Widerstandsbeiwert
D	[N/m]	Federkonstante
d	[µm]	Partikelgröße
d_h	[m]	hydraulischer Durchmesser
EDX		energiedispersive Röntgenanalyse
e	[µm]	Exzentrizität
F	[N]	Kraft
F_0	[N]	maximale Kraftamplitude
F_A	[N]	Auftriebskraftkraft
F_G	[N]	Gewichtskraft
F_R	[N]	(Luft-) Widerstandskraft
FTD		fine test dust (Kalibrierstaub)
FTIR		Fouriertransformationsinfrarot-(Spektroskopie)
F_w	[N]	Widerstandskraft
F_z	[N]	Zentrifugalkraft

F_{σ}	[N]	Oberflächenspannung
g	[m/s ²]	Erdbeschleunigung: 9,81 m/s ²
h	[cm]	Füllhöhe der Suspension
h_K	[cm]	Kuchenhöhe
h_{kc}	[cm]	Kapillare Steighöhe
KBE		Kolonie bildende Einheit
KSS		Kühlschmiermittel
KW		Kohlenwasserstoffe
M	[%]	Massenanteil
MTD		medium test dust (Kalibrierstaub)
m	[kg]	Masse
m_0	[g]	Masse der Feststoffeinwaage
m_F	[g]	Masse des Feststoffrückstands auf dem Analysefilter
m_G	[g]	Gesamtmasse des schwingenden Aufbaus
m_l	[g]	Flüssigkeitsmasse der Suspension
m_P	[g]	Feststoffmasse bestimmt nach Druckfiltration
m_r	[g]	rotierende Masse im System
m_s	[g]	Feststoffmasse der Suspension
m_V	[g]	Feststoffmasse bestimmt nach Vakuumfiltration
m_Z	[g]	Feststoffmasse bestimmt nach Zentrifugalfiltration
N	dimensionslos	Klassifizierungszahl für Reinnräume laut DIN EN ISO 14644-1
NC		Cellulosenitrat
OEM		Original Equipment Manufacturer (Originalausrüstungshersteller, hier z. B. Automobilhersteller)

PC		Polycarbonat
PER		Tetrachlorethen
PET		Polyethylenterephthalat
PTFE		Polytetrafluorethylen (z. B. Handelsnahme Teflon von DuPont)
p	[Pa]	Druck
p_c	[m ²]	spezifische Permeabilität des Filterkuchens, Kehrwert des spezifischen Filterkuchenwiderstandes
Δp	[Pa]	treibendes Druckgefälle für die Filtration
Δp_z	[Pa]	treibendes Druckgefälle für die Filtration in einer Zentrifuge
$\Delta p'$	[Pa]	Druckabfall im Filterkuchen
$\Delta p''$	[Pa]	Druckabfall im Filtermittel
R	[kg/s]	Dämpfung
Re	dimensionslos	Reynoldszahl
REM		Rasterelektronenmikroskop
R_r	[m]	Radius des Rotors
R_m	[1/m]	Filtermediumwiderstand
r	[m]	Radius
r_0	[m]	Abstand der Filtermembran von der Drehachse
r_c	[1/m ²]	spezifischer Durchströmwiderstand des Filterkuchens
r_S	[m]	Abstand des Flüssigkeitsspiegels von der Drehachse
S	dimensionslos	Sättigung
S_{zw}	dimensionslos	Zwickelsättigung
T	[s]	Schwingungsperiode
TRI		Trichlorethen

t	[s]	Zeit
t_F	[s]	Filtrationszeit
U	[V]	Sensorsignal / Amplitude der umlaufenden Unwucht
u_{st}	[m/s]	Stokes'sche Sinkgeschwindigkeit
VDA		Verband der deutschen Automobilindustrie
V_f	[m ³]	Fluidvolumen im Filterkuchen
V_k	[m ³]	Gesamtvolumen des Filterkuchens
V_l	[m ³]	Flüssigkeitsvolumen
VOC		volatile organic compounds (flüchtige Organikverbindungen)
v	[m/s]	Geschwindigkeit
v_l	[m/s]	Strömungsgeschwindigkeit durch den Filterkuchen
x	[m]	Partikeldurchmesser / Partikeldimension
x	[m]	Ortskoordinate
x_0	[m]	Schwingungsamplitude

Griechische Formelzeichen

δ	[°]	Randwinkel
ε	dimensionslos	Porosität
η_l	[Pa s]	dynamische Viskosität einer Flüssigkeit
φ	[°]	Phasendifferenz
κ	dimensionslos	Faktor zur Beschreibung der Suspensionskonzentration
ν	[1/s]	Frequenz
ρ	[g/cm ³]	Dichte
ρ_l	[g/cm ³]	Dichte der Flüssigkeit

ρ_s	[g/cm ³]	Dichte des Feststoffes
σ	[N/m]	Oberflächenspannung
ω	[1/s]	Winkelgeschwindigkeit
ω_0	[Hz]	Eigenfrequenz des schwingfähigen Systems

1 Einleitung

1.1 Problemstellung

Zur Sicherung von Qualität und Ausbeute spielt die Sauberkeit von Produkt und Produktion eine immer wichtigere Rolle. Dieser Trend ist nicht mehr nur auf klassische Reinraumbranchen wie die Mikroelektronik oder die pharmazeutische Industrie begrenzt, sondern zeigt sich verstärkt in Branchen, die in konventionellen Fertigungen produzieren /Gommel 2006/. Insbesondere in der Automobilindustrie und deren Zulieferbetrieben sowie der Hydraulikindustrie ist diese Entwicklung in den vergangenen Jahren immer stärker zu beobachten /Bucher 2005, Buttenhauser 2005, Gösel 2006, Guggeis 2006/. So führen etwa die steigenden Leistungsdichten moderner Fahrzeuge bei gleichzeitig sinkenden Schadstoffemissionen und Flottenverbrauchswerten aber auch das Streben nach höherer Laufruhe dazu, dass die dafür eingesetzten Bauteile und Systeme immer höher belastet sind und enger toleriert werden müssen. Damit verbunden ist unweigerlich eine zunehmende Anfälligkeit gegenüber Partikelverschmutzungen /Saulich 2006/. Auch neue Wege bei der Integration von Mechanik, Hydraulik und Elektronik wie bei modernen Fahrzeuggetrieben, können nur gegangen werden, wenn die entsprechenden Komponenten und Systeme hohen Sauberkeitsauflagen unterliegen. Besonderes Augenmerk in Bezug auf die Sauberkeit von Bauteilen und Fertigung erfordert auch die Produktion von sicherheitsrelevanten Komponenten, wie z. B. Bremsassistentensysteme oder Airbag-Sensoren, die inzwischen in großer Zahl in modernen Fahrzeugen zu finden sind und deren Funktion ebenfalls durch Partikelverunreinigungen gestört werden kann.

Diese Entwicklung hat dazu geführt, dass die Bauteilsauberkeit in der Automobil- und Zulieferindustrie inzwischen als eine Qualitätsgröße verstanden wird /Aurich 2006/, die mit verbindlichen Grenzwerten in Bauteilzeichnungen festgeschrieben ist /Krones 2006/ und mit entsprechenden Analyseverfahren nachgewiesen werden muss /Ecke 2008, Karl 2005/. Davon betroffen sind fast sämtliche Bauteile in den Medien führenden Systemen des Kraftfahrzeugs, wie Brems- und Kraftstoffsysteme, Kühl-, Klima- und Ölkreisläufe aber auch der Ansaug- und Abgastrakt.

Wie in anderen sauberkeitssensiblen Branchen auch /Schließer 1999/, ist die darstellbare Produktreinheit von einer ganzen Reihe von Faktoren abhängig /Ernst 2006, Zeile 2008/. Neben Punkten wie Umgebungsluft, Verpackung und der Einfluss des Werkers /MontSa 2007/ sind es im Automobilbau überwiegend die flüssigen Medien, mit denen das Bauteil und das Endprodukt bei der Produktion und im Betrieb in Berührung kommen. Dies beginnt in der Einzelteilfertigung bei der Bearbeitung mit Kühlschmiermitteln oder Ölen, geht über die Reinigungstechnik mit Wasch- und Spülbädern auf wässriger Basis oder mit Kohlenwasserstoffen bis hin zum Korrosionsschutz und den Montagehilfsmitteln wie Fetten oder Ölen. Um eine ausreichende Produktsauberkeit gewährleisten zu können, müssen diese Medien auf ihren Partikelgehalt hin überwacht werden /Matala 2004/. Beim letztendlichen Betrieb der Produkte – Automobile oder hydraulische Aggregate – kom-

men diese mit weiteren Flüssigkeiten in Kontakt, die über ihr Sauberkeitsniveau ebenfalls einen entscheidenden Beitrag zur sicheren Funktion leisten. Dies sind die Kraftstoffe, die Schmieröle und die Hydraulikflüssigkeiten, deren Gehalt an unerwünschten Partikeln ebenfalls gemessen werden muss.

Eines der etabliertesten Analyseverfahren, das zur Bestimmung der Partikelverunreinigungen in den unterschiedlichsten Flüssigkeiten eingesetzt wird, ist die **gravimetrische Analyse**. Dieses universell einsetzbare Verfahren besteht im Wesentlichen aus drei Schritten:

1. Einer Abtrennung der Partikel durch Abscheidung auf einer Analysefiltermembran mittels **Vakuumfiltration**
2. Einer **Trocknung** der Analysefiltermembran im **Ofen**
3. Einer Massenbestimmung der Analysefiltermembran durch **Wiegen** auf einer Laborwaage vor und nach Vakuumfiltration und Trocknung

Die Partikelbelastung der Flüssigkeit entspricht dann dem Differenzgewicht der beiden Wägungen. Die genaue Durchführung der Analysen ist je nach Anwendungsfall und Branche in zahlreichen Normen und Regelwerken festgeschrieben, die in den entsprechenden Labors seit vielen Jahren zum Einsatz kommen.

Durch die stetig steigende Bedeutung der Qualitätssicherung und die Notwendigkeit einer lückenlosen Prozessüberwachung und Dokumentation hat die Zahl der Sauberkeitsanalysen in den letzten Jahren stark zugenommen. Weiterhin besteht in der Automobilproduktion zunehmend die Notwendigkeit, für eine „schnelle“ Sauberkeitsanalyse, d. h. die Ergebnisse der Analyse müssen möglichst zeitnah nach Entnahme der Probe (Bauteil, Prozessflüssigkeit oder Betriebsstoff) zur Verfügung stehen. Nur so ist der Aufbau von kurzen Regelkreisen möglich, um das Sauberkeitsniveau von Fertigung und Produkt steuern zu können /Aurich 2006, Köberle 2004, FhG-IPA 2001/. Sauberkeitsrelevante Schwankungen im Produktionsprozess, wie z. B. das Durchbrechen eines Filters in einer Reinigungsanlage, müssen schnell erkannt und beseitigt werden /Behring 2004/.

Diesen beiden Trends – zunehmendes Probenaufkommen und Bedarf nach schneller Analysetechnik – wird die etablierte und standardisierte **gravimetrische Analyse** nicht mehr gerecht. Die manuelle Durchführung der dreigeteilten Analyse ist hierfür zu arbeits- und zeitintensiv /Schmauz 2004/. Dies gilt insbesondere dann, wenn es aufgrund von hohen Partikelgehalten oder großem Feinschmutzanteil, wie bei den immer feiner werdenden Ruß-Partikeln in Gebrauchttölen von Dieselfahrzeugen etwa, zusätzlich zu sehr langen Filtrationszeiten bei der Vakuumfiltration kommt.

Um diesem Bedarf gerecht zu werden, muss ein alternatives Analyseverfahren entwickelt werden. Dabei muss berücksichtigt werden, dass die Messergebnisse des neuen Verfahrens zu der über viele Jahre gewachsenen Datenbasis in den Unternehmen, die auf konventionellen, standardisierten, gravimetrischen Analysen beruht, kompatibel bleibt.

1.2 Zielstellung und Vorgehensweise

Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist die Entwicklung eines Verfahrens zur schnellen Analyse von Partikeln in Suspensionen. Die Messergebnisse, die dieses Analyseverfahren liefert, müssen zu denjenigen, die mit konventionellen gravimetrischen Analysen nach bestehenden Regelwerken ermittelt werden, vergleichbar sein und gleichzeitig deutlich schneller vorliegen.

Für die Entwicklung des Verfahrens, bestehend aus einem Prüfaufbau und einer Methode zur Durchführung der Analysen, wird die in Abbildung 1-1 skizzierte Vorgehensweise gewählt. Zunächst wird die Ausgangssituation im Bereich der sauberen Produktion von Automobil- und Zulieferteilen erfasst und die Aufgabenstellung beschrieben. Anhand des dort zu überwachenden Flüssigkeitsspektrums und der vorherrschenden Kontaminationen werden, unter Berücksichtigung der entsprechenden Regelwerke, die Anforderungen an das zu entwickelnde Analyseverfahren abgeleitet.

Auf Basis dieser Anforderungen werden im Kapitel „Stand der Technik“ bestehende Analysetechniken zur Bestimmung von Partikeln in Flüssigkeiten dahingehend beurteilt, ob sie als Entwicklungsgrundlage für ein neues, schnelles Verfahren zur Partikelbestimmung dienen können, das ein zur gravimetrischen Analyse kompatibles Messergebnis liefert.

Aufbauend auf dem Ergebnis dieser Bewertung wird ein Prüfaufbau konzipiert und realisiert, sowie eine Methode zur Durchführung der Analysen und zur Vorgehensweise bei der Erprobung des Verfahrens entwickelt. Dieses Verfahren wird abschließend im Experiment unter zwei Hauptgesichtspunkten erprobt: Erfüllung der eingangs abgeleiteten Anforderungen und industrielle Anwendbarkeit.

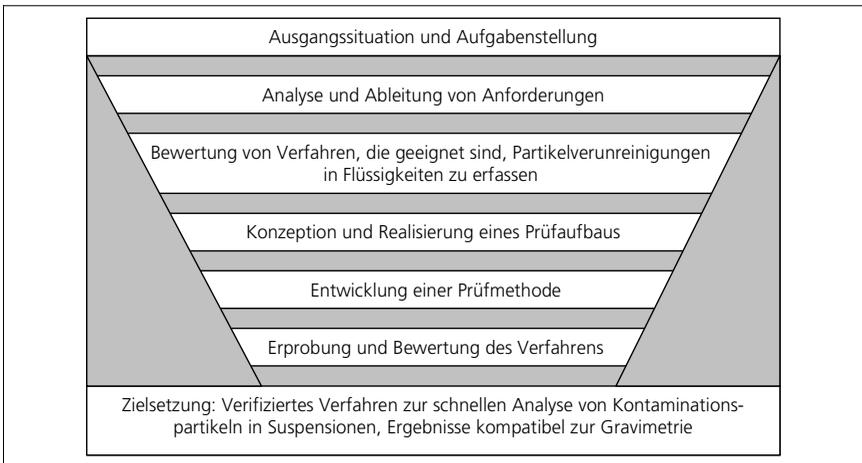


Abbildung 1-1 Schritte zur Entwicklung eines Verfahrens zur schnellen gravimetrie kompatiblen Analyse von Kontaminationspartikeln in Suspensionen

2 Ausgangssituation und Aufgabenstellung

2.1 Begriffe und Definitionen

2.1.1 Technische Sauberkeit

Der Begriff der „technischen Sauberkeit“ findet in der Automobil- und Zulieferindustrie seit einigen Jahren Anwendung, wenn es durch unerwünschte Partikel auf Bauteilen oder in Systemen zu Funktionsbeeinträchtigungen bis hin zum Ausfall einer Komponente kommen kann. Im Gegensatz dazu steht die „Dekorative Sauberkeit“, bei der die optische Anmutung eines Produktes durch Partikelverunreinigungen beeinträchtigt wird. Ein Beispiel für „Dekorative Sauberkeit“ ist der Bereich der Fahrzeuglackierung, in dem große Anstrengungen unternommen werden, um Fehlstellen im Lackaufbau durch sedimentierte Partikel zu vermeiden oder auszubessern.

Im Bereich der „technischen Sauberkeit“ lassen sich zwei Wirkmechanismen unterscheiden, die zu Schäden am Bauteil oder Aggregat führen können. Wie in Abbildung 2-1 dargestellt /Grossmann 2007, Matala 2004/, steigt nach langer Einsatzdauer eines Bauteils das Risiko für einen Ausfall deutlich an (Bereich III). Dafür verantwortlich sind überwiegend Partikelverunreinigungen in Flüssigkeit führenden Systemen, die durch Verschleiß bedingt sind. Durch Abrieb an den beweglichen Elementen eines Systems entsteht eine Vielzahl „kleiner“, abrasiv wirkender Partikel in der Flüssigkeit, die ihrerseits weiter zum Verschleiß beitragen. Dies führt z. B. zu Schäden an Lagern, Lauf- oder Dichtflächen und bedingt so vergrößertes Spiel oder Leckagen, die das System in seiner Funktion beeinträchtigen. Mit „klein“ werden hier Partikelgrößen bezeichnet, wie sie etwa in den Sauberkeitsnormen für hydraulische Systeme spezifiziert sind: 5 µm und 15 µm.

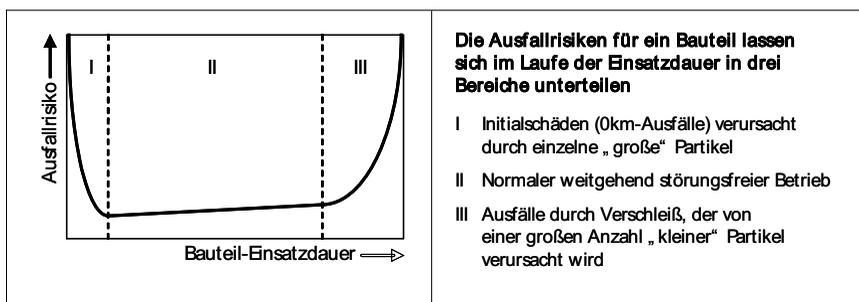


Abbildung 2-1 Ausfallrisiko von Aggregaten bezogen auf die Einsatzdauer

Aktuell haben dagegen besonders die Ausfälle in Abschnitt I der Kurve aus Abbildung 2-1 stark an Bedeutung gewonnen – die sog. Initialschäden, Nichtstarter oder Nullkilometer-

ausfälle. Zu diesen Schäden führt nun in den meisten Fällen nicht die Vielzahl der kleinen Partikel, sondern einzelne „große“ Partikel von einigen oder wenigen hundert Mikrometer Länge. Verantwortlich für diese steigende Schmutzempfindlichkeit gegenüber einzelnen Partikeln sind die Entwicklungstrends der letzten Jahre in der Automobilindustrie (siehe Abb. 2-2). Um die stetig steigenden Leistungsdichten bei weiter sinkenden Schadstoffemissionen und Verbrauchswerten realisieren zu können, werden die Konstruktionen immer komplexer, die Bauteile enger toleriert und höher belastet.

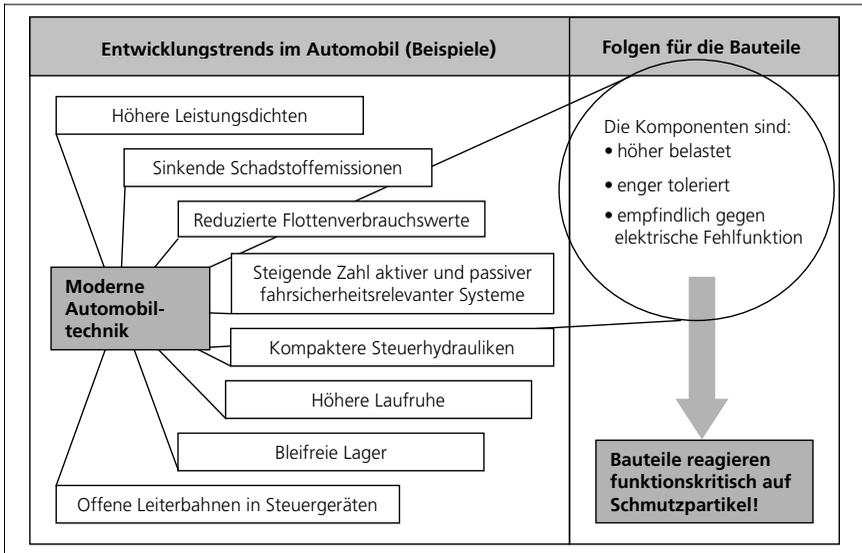


Abbildung 2-2 Entwicklungstrends in der Automobilindustrie und ihre Folgen

Ein einzelner Partikel, ein Rückstand aus dem Fertigungsprozess etwa, kann die Ursache für einen spontanen Ausfall sein. So führt ein harter Feinspan z. B. auf dem Lagersitz eines präzisen Regelventils in einer Steuerhydraulik zu einer Beeinträchtigung der Dichtfunktion und damit zu einer Fehlfunktion.

Besonders moderne Dieseleinspritzsysteme mit Drücken von aktuell bis zu 2200 bar und zukünftig geplanten 3000 bar /Winterhagen 2008/ und Einspritzdüsenöffnungen im Bereich von 100 µm unterliegen deswegen sehr hohen Sauberkeitsanforderungen. Aber auch Bremsassistenten wie Antiblockiersysteme werden als sicherheitsrelevante Komponenten unter sehr sauberen Bedingungen gefertigt und montiert. Dieser Trend beschränkt sich aber nicht nur auf diese Systeme. Inzwischen sind nahezu alle Komponenten von Medien führenden Systemen mit Sauberkeitsforderungen belegt: Ölkreisläufe, Kraftstoffsystem, Klima- und Kühlkreisläufe, Bremssystem, Getriebe, Ansaug- und Abgasstrakt. In allen diesen Systemen sind kritische Partikel über ein Fluid transportierbar und

können an eine empfindliche Stelle des Systems gelangen und dort einen Ausfall verursachen. Ein weiteres Beispiel sind Systeme mit offenen Leiterbahnen wie etwa Steuerungen, wo es durch einen Kurzschluss durch leitfähige Partikel zu Störungen kommen kann /Rochowicz 2006b/.

Sauberkeit als Qualitätsmerkmal

Verbunden mit dieser technischen Entwicklung und der Notwendigkeit, Partikelschmutz in den Bauteilen zu vermeiden, hat sich der Begriff der „technischen Sauberkeit“ als Qualitätsgröße etabliert. *„Im Rahmen der spanenden Fertigung wird es durch die Gewährleistung der Bauteilsauberkeit möglich, die Qualität erzeugter Bauteile zu erhöhen, die Ergonomie bei ihrem Handling zu verbessern und die Funktionszuverlässigkeit zu steigern. Damit wird ein Beitrag zur Sicherung des Qualitätsstandortes Deutschland geleistet.“* /Aurich 2006/.

Als Qualitätsgröße in der Automobil- und Zulieferindustrie muss der Begriff Sauberkeit eine messbare Größe sein. Noch vor wenigen Jahren, als Partikelschmutz nicht dieses hohe, technische Risiko beinhaltete, wurde teilweise die Angabe „fett- und spanfrei“ als Zeichnungseintrag verwerkt. Dieser Angabe entsprach aber keine messbare Größe, sondern ein subjektiver Eindruck. Inzwischen ist die Bauteilsauberkeit in Qualitätsvereinbarungen zwischen Kunde und Lieferant eingebunden, die zulässigen Sauberkeitsgrenzwerte werden, ähnlich wie andere technische Größen, in die Bauteilzeichnungen aufgenommen. Dabei reagieren nicht alle Bauteile bzw. Systeme gleich empfindlich auf Partikelschmutz, sondern haben eigene Verunreinigungsniveaus, die toleriert werden können. Entsprechend gibt es keine allgemeingültige Sauberkeitsspezifikation für Automobilteile, sondern diese wird im Einzelfall je nach Funktion des Bauteils bzw. Funktionsbereichs festgelegt /HYDAC 2007/. Der Druckölbereich eines Zylinderkurbelgehäuses, der die Lager von Kurbel- und Nockenwelle mit Öl versorgt, unterliegt beispielsweise sehr viel strengeren Sauberkeitsanforderungen als der Kühlwasserbereich im selben Bauteil. Dabei kann sowohl die Partikelgröße als auch die Partikelmenge für die Funktion des Aggregats kritisch sein.

Die messtechnische Erfassung der Bauteilsauberkeit (die Restschmutzbestimmung) ist in den beiden Standards VDA Band 19 und ISO 16232 geregelt /VDA 2005, ISO 16232 2007/. Dabei werden die Schmutzpartikel mittels einer qualifizierten Extraktionsprozedur vom Bauteil abgereinigt und die so gewonnene Analyseflüssigkeit anschließend untersucht. Eine mögliche, weit verbreitete Variante ist auch hier die gravimetrische Analyse.

2.1.2 Sauberkeit als Ganzes

Die durchgeführte Reinigung ist schon immer der wesentliche Prozessschritt, der die erreichbare Bauteil- oder Aggregatesauberkeit bei der Fertigung von Automobil- oder Hydraulikkomponenten bestimmt. In Verbindung mit der zunehmenden Schmutzempfindlichkeit der Produkte ist die Bedeutung der Reinigungstechnik stetig gewachsen /Dongmann 2006/. Zur Sicherung der notwendigen Erzeugnissauberkeit heutiger Systeme

ist allerdings die Optimierung der Reinigungsverfahren allein nicht mehr ausreichend /Bucher 2005/. Damit ist die Betrachtung der Reinigung als einzig sauberkeitsrelevanter Prozess in einer Fertigung nicht mehr Ziel führend. Es besteht vielmehr die Notwendigkeit, sämtliche Einflussgrößen im Fertigungsprozess hinsichtlich ihrer Sauberkeitsrelevanz zu beleuchten /Aurich 2006/.

Ähnlich wie in anderen partikelsensiblen Branchen auch, ist der Begriff der Sauberkeit eine komplexe Größe und die Einflussfaktoren sind sehr vielschichtig. Eine große Zahl von Parametern entlang der Prozesskette bedingt die im Produkt erreichbare Sauberkeit /Grün 2006b, Matala 2004, Schittek 2007/.

Im Unterschied zu den „klassischen“ Reinraumbranchen wie der Mikroelektronik oder der Pharmaindustrie spielt die aufwändige Aufbereitung der Umgebungsluft in der Automobil- und Zulieferindustrie eine weniger bedeutende Rolle, da die hier kritischen Verunreinigungen nicht im Bereich der Submikronpartikel oder Keime liegen, sondern deutlich größere Dimensionen haben /Hydac 2007/ und nicht luftgetragen sind /Rochowicz 2007/. Bei den größeren Partikeln, die dennoch luftgetragen sind, handelt es sich überwiegend um organische Fasern, die nur in einzelnen Sonderfällen als kritisch bewertet werden. Partikel hingegen aus Metall, Abrasivstoffen oder auch (gefüllten) Kunststoffen können je nach Größe und Anzahl ein beträchtliches Schädigungspotential für ein Bauteil, eine Komponente oder ein Aggregat darstellen. Diese Partikel folgen aufgrund ihrer Größe und Dichte überwiegend der Schwerkraft und werden nicht über die Umgebungsluft transportiert, so dass der Einsatz von Reinraumtechnik alleine nur in Ausnahmefällen eine messbare Verbesserung der Produktsauberkeit mit sich bringt.

Anders hingegen ist das Verhalten der potentiell kritischen Partikel in Flüssigkeiten, die im Verlauf der Fertigung, der Montage, im Test oder im späteren Betrieb des Bauteils mit diesem in Kontakt kommen. In Abbildung 2-3 sind die zahlreichen Einflussgrößen, die sich auf die Sauberkeit von Bauteil und Produkt auswirken können, dargestellt. Viele dieser Einflussgrößen sind unmittelbar mit einer Benetzung oder Durchströmung der Bauteile mit einer Flüssigkeit verbunden. Diese Flüssigkeiten, in denen funktionskritische Partikel vorhanden und mobil sein können, stellen damit eine bedeutende Risikoquelle für die Verunreinigung von Bauteilen, Aggregaten und Systemen dar. Die Sauberkeit dieser Flüssigkeiten ist demnach eine wichtige Einflussgröße für die Qualität des Endproduktes und muss entsprechend kontrolliert werden /Braun 2004, Guggeis 2006, Jung 2007, Karl 2005/.

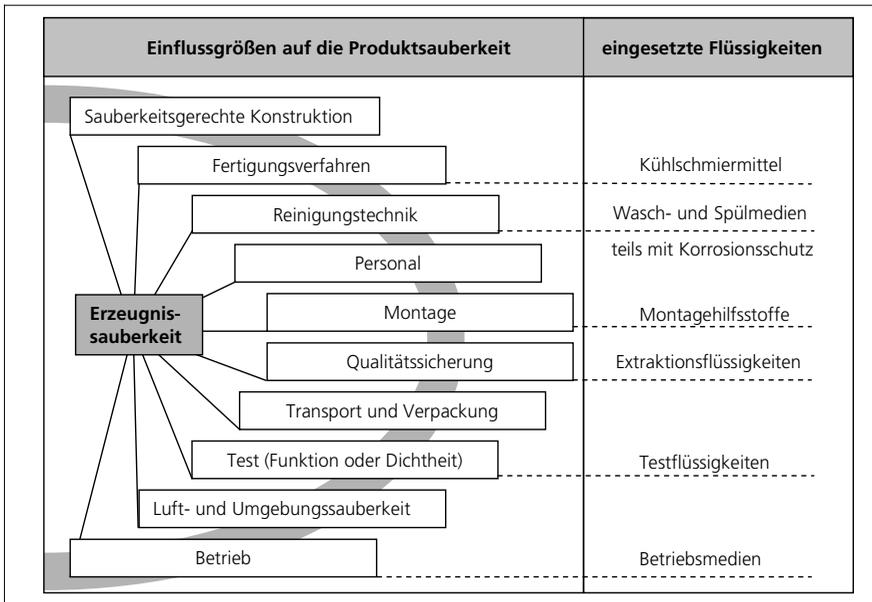


Abbildung 2-3 Der Einfluss verschiedener Flüssigkeiten auf die Erzeugnissauberkeit

Bei den Betriebsmedien ist dabei nicht nur der Zustand der Frischprodukte vor dem Einfüllen in das Aggregat relevant, sondern auch die spätere Zustandsüberwachung. So werden Sauberkeitsanalysen an Flüssigkeiten nicht nur während des Fertigungsprozesses eines Bauteils oder Aggregats durchgeführt, sondern teilweise auch im späteren Betrieb. Dies ist etwa der Fall bei der Bewertung von Versuchsfahrzeugen oder bei der Wartung von Anlagen mit Hydraulikflüssigkeiten /Mann 2004, Seyfert 2004/.

2.2 Grenzen der etablierten gravimetrischen Analysen

2.2.1 Der dreistufige Prozess

Bei der gravimetrischen Analyse, wie sie in zahlreichen Regelwerken beschrieben ist und in vielen Laboren eingesetzt wird, handelt es sich um eine weitgehend manuelle Analyse. Die dafür eingesetzten Filternutschen sind Standardlaborgeräte und in unterschiedlichen Größen erhältlich. Die Hauptunterschiede ergeben sich dabei in der Größe des Probengefäßes oberhalb des Filters bzw. der Vakuumflasche unterhalb des Filters sowie im Durchmesser der eingesetzten Filter. Gängige Größen sind Analysefilter mit 47 bzw. 50 mm Durchmesser und Nutschen mit einem Trichtervolumen von ca. 300 ml. Es sind aber auch Analysefilter mit 25 mm Durchmesser erhältlich und Nutschen mit Trichtervolumen von

ca. 50 ml. Filter mit einem Durchmesser von 100 mm sind in der Sauberkeitsanalyse von Flüssigkeiten in einigen Spezialanwendungen im Einsatz. Bei der Filtration größerer Flüssigkeitsmengen, wie es teilweise bei der Bauteilsauberkeitsanalyse notwendig ist, werden alternativ Filterspannstellen anstelle der Laborglasware eingesetzt. Diese Filterspannstellen sind direkt an die Extraktionskammern angeflanscht, in denen die Bauteile der Prüfreinigung unterzogen werden.

Für die Trocknung der Analysefilter kommen Temperaturen von ca. 70-120 °C zum Einsatz, je nach Filtertyp und Flüssigkeit. Öfen mit Umflucht sollten nicht eingesetzt werden, da durch die Strömung im Ofen die Gefahr besteht, das Partikel von den Analysefiltern abgeblasen werden und dann für die Analyse verloren sind. Für die Massenbestimmung werden in der Regel vierstellige Analysewaagen (selten auch fünfstellige) eingesetzt, d. h. die Masse ist auf 0,1 mg ablesbar (0,01 mg).

In Abbildung 2-4 ist der Analyseverlauf in den drei manuell verketteten Schritten – Vakuumfiltration, Ofentrocknung und Wiegen – schematisch dargestellt.

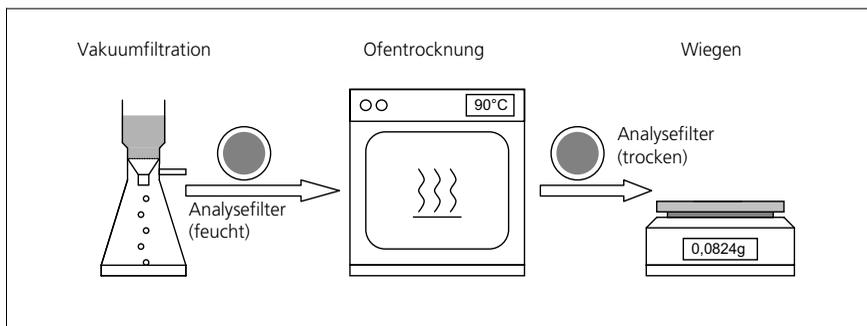


Abbildung 2-4 3-stufiger Prozess bei der gravimetrischen Analyse

Zur vollständigen Durchführung der Analysen sind noch weitere manuelle Arbeitsschritte notwendig. Die Analysefilter werden nicht nur nach der Filtration und Trocknung gewogen, sondern bereits davor. Das Analyseergebnis – das Rückstandsgewicht – ergibt sich aus der Differenz des Filtergewichtes nach Filtration und des Gewichtes des leeren Filters vor der Analyse. Dieser Punkt wird bei präzisen Analysen wichtig, weil das Tara-Gewicht von Filter zu Filter unterschiedlich sein kann.

Bei der Analyse von Rückstandsgewichten von wenigen Milligramm und darunter hat die Luftfeuchtigkeit der Umgebungsluft einen Einfluss auf das Analyseergebnis. Aus diesem Grund werden die Analysefilter nach der Ofentrocknung in einen Exsikkator eingebracht, wodurch sichergestellt wird, dass sie definiert in trockener Atmosphäre abkühlen. Die Aufnahme von Luftfeuchtigkeit ist allerdings nicht ganz zu vermeiden, denn sobald der Filter aus dem Exsikkator genommen und auf die Waage gelegt wird, absorbiert er Feuchtigkeit aus der Umgebungsluft. Um sicherzustellen, dass dadurch kein Messfehler entsteht, muss gewährleistet sein, dass diese Luftfeuchtigkeitsaufnahme bei beiden Wie-

gevorgängen dieselbe ist. Dazu darf sich die Luftfeuchtigkeit in der Umgebung über die Dauer der Analyse nicht ändern oder es muss in einem klimatisierten Labor gearbeitet werden. Um die Sicherheit gegenüber verfälschenden Fremdeinflüssen weiter zu reduzieren, werden Analysefilter auch vorkonditioniert. Dabei wird der Filter mit einer identischen aber partikelfreien Flüssigkeit vorbenetzt, wie sie anschließend analysiert d. h. filtriert wird. So können Fehler durch Auswaschen von löslichen Bestandteilen aus dem Filtermedium oder das Verbleiben schwerflüchtiger Rückstände aus der Flüssigkeit im Analysefilter kompensiert werden.

In Tabelle 2-1 ist der vollständige Analyseablauf skizziert, der Zeitaufwand für die einzelnen Schritte abgeschätzt und die manuellen Tätigkeiten aufgeführt.

Prozessschritt	Zeitbedarf	manuelle Tätigkeit
Vorkonditionieren	wenige Minuten	Filter entnehmen und mit sauberer Flüssigkeit benetzen
Trocknen	bis ca. 1 h	Filter in den Ofen legen
Abkühlen im Exsikkator	ca. 30 min	Filter aus Ofen entnehmen und in Exsikkator einbringen
Vorwiegen	wenige Minuten	Filter auf die Waage legen, Wägung durchführen, Ergebnis notieren
Filtrieren	bis 1 h (siehe Kap. 2.2.2)	Filter in die Nutsche einlegen, Einfüllen der zu analysierenden Flüssigkeit, nach Filtration Nutsche nachspülen
Trocknen	bis ca. 1 h	Filter in den Ofen legen
Abkühlen im Exsikkator	ca. 30 min	Filter aus Ofen entnehmen und in Exsikkator einbringen
Wiegen	wenige Minuten	Filter auf die Waage legen, Wägung durchführen, Ergebnis notieren, Differenzgewicht ermitteln
Summe:	bis zu 4 h	in dieser Zeit sind zahlreiche manuelle Schritte notwendig

Tabelle 2-1 Ablauf und Zeitbedarf der konventionellen gravimetrischen Analyse

Fazit: Die bisherige gravimetrische Analyse kann für einzelne Anwendungen bis zu vier Stunden in Anspruch nehmen, bis das Ergebnis vorliegt. In dieser Zeit sind immer wieder manuelle Schritte notwendig, so dass während der laufenden Analyse Personal gebunden ist, das nur für kurze Zeitabschnitte für anderweitige Aufgaben zur Verfügung steht.

2.2.2 Überwachung von Pigmentschmutz

Bei zahlreichen Analyseaufgaben steht nicht nur die Erfassung von größeren funktionskritischen Partikeln im Fokus des Interesses, sondern die große Menge an Pigmentschmutzpartikeln. Unter Pigmentschmutz werden hier Schmutzpartikel verstanden, die in großer

Zahl auftreten, die nicht löslich sind und deren Einzelpartikelgröße vom menschlichen Auge nicht mehr aufgelöst werden kann. Dies erstreckt sich von einigen Mikrometern bis in den unteren Nanometerbereich.

Insbesondere bei der Bewertung von Betriebsflüssigkeiten, liefert dieser Feinschmutzanteil Aufschluss über deren Qualität oder Alterungszustand. Speziell Hydrauliköle werden vor allem in größeren Anlagen in regelmäßigen Abständen auf ihren Feinpartikelgehalt (5 µm und 15 µm) hin untersucht. Ist hier eine vorgegebene Konzentration überschritten, muss das Öl getauscht werden.

Bei der Analyse von Gebrauchttölen aus Versuchsfahrzeugen der Automobilhersteller, wird neben einer ganzen Reihe von Parametern wie Wassergehalt, Viskosität, Säure- und Basenzahl auch der Gesamtfeststoffgehalt bestimmt. Besonders bei Dieselfahrzeugen gilt es hier den Ruß aus der Verbrennung, der sich auch im Motoröl anreichert, zuverlässig abzufiltrieren. Durch die immer höher werdenden Einspritzdrücke moderner Common Rail-Systeme, werden die entstehenden Rußpartikel immer feiner /Hünnekes 2002/ und werden vermehrt in das Motorenöl eingeschleppt /Wearcheck 1999/. D. h. die Filter zur Analyse des Feststoffgehaltes müssen ebenso eine immer kleinere Porenweite aufweisen.

Waschanlagen zur industriellen Teilereinigung besitzen in der Regel eine Badaufbereitung. Das bedeutet, die zur Reinigung oder Spülung eingesetzten Bäder werden filtriert (überwiegend im Nebenstrom). Um den Strömungswiderstand der Filter gering zu halten und einen zu häufigen Filterwechsel aufgrund von Verblockung zu vermeiden, werden an dieser Stelle nicht zu feine Filter eingesetzt. Diese halten zwar dann die, meist als funktionskritisch eingestuften, größeren Partikel zurück, der Pigmentschmutz ist aber filtergängig und kumuliert sich in den Anlagen auf. Durch eine gravimetrische Analyse der Bäder mit einem feinen Analysefilter kann dieser Vorgang überwacht werden.

Abbildung 2-5 zeigt die sog. Darcy-Gleichung, die Grundgleichung für die einphasige Durchströmung poröser Packungen durch newtonsche Flüssigkeiten /Darcy 1856/. Sie wird als Ausgangsgleichung für die Beschreibung von Filtrationsvorgängen verwendet.

The diagram shows the Darcy equation:
$$v_i = \frac{\dot{V}_i}{A_F} = \frac{1}{A_F} \cdot \frac{dV_i}{dt} = \frac{p_c \Delta p}{\eta_i h_k}$$
 Lines connect the following terms to their respective parts of the equation:

- Volumenstrom (Volume flow rate) points to \dot{V}_i
- Durchströmgeschwindigkeit (Flow velocity) points to v_i
- Filterfläche (Filter area) points to A_F
- Kuchenpermeabilität (Cake permeability) points to $\frac{1}{A_F}$
- Druckdifferenz (Pressure difference) points to $p_c \Delta p$
- Kuchenhöhe (Cake height) points to h_k
- Viskosität (Viscosity) points to η_i

Abbildung 2-5 Die Darcy-Gleichung als Grundgleichung der Filtration

Aus dieser Gleichung ist ersichtlich, dass die Geschwindigkeit bei der Durchströmung des Filterkuchens (bereits abgeschiedener Feststoff auf dem Filter) und damit auch die Gesamtdauer für einen Filtrationsvorgang proportional zur Druckdifferenz und zur Kuchenpermeabilität sind. Die Druckdifferenz ist bei der Vakuumfiltration auf maximal 1 bar limitiert. Die Kuchenpermeabilität ist ein Merkmal des abgeschiedenen Feststoffes. Hier gilt, je kleinere Partikel in der Suspension und damit im Filterkuchen enthalten sind, desto geringer ist die Permeabilität des Filterkuchens. Bei monodispersen Suspensionen ergibt sich zwar die gleiche Porosität eines Haufenwerks bei kleinen und bei großen Partikeln, allerdings ist der Flüssigkeitsdurchfluss durch die hohen Adhäsionskräfte bei den nominell kleineren Poren stark gehemmt *(Vauck 1994)*. Bei polydispersen Suspensionen mit Feinpartikelanteil kommt es zusätzlich zur einer Verringerung der Porosität und damit zu einer Reduzierung der Kuchenpermeabilität. In der Praxis führt dieser Effekt zu extrem langen Filtrationszeiten bei Suspensionen mit hohem Feinpartikelgehalt. Teilweise kommt die Vakuumfiltration auch vollständig zum Stillstand.

Abbildung 2-6 zeigt den Filtrationsverlauf eines zur Senkung der Viskosität mit Benzin verdünnten Motoröls aus einem Diesel-Kraftfahrzeug. Trotz der geringen Probenmenge von 0,2 g Öl ist der Vakuumfiltrationsprozess erst nach ca. 20 Minuten abgeschlossen.

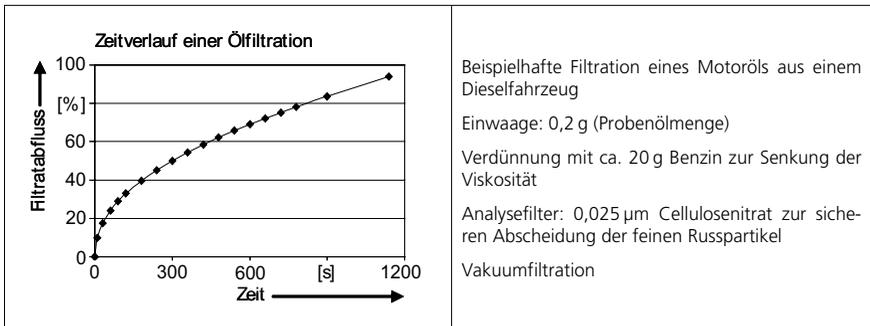


Abbildung 2-6 Beispielhafter Zeitverlauf einer Filtration eines Motoröls aus einem Dieselfahrzeug

In den Laboren der Automobilhersteller beispielsweise können mehr als 10.000 solcher Analysen pro Jahr bei der Betreuung von Versuchs- oder Testfahrzeugen anfallen. Diese sind bei derart langen Filtrationszeiten und dem zur Verfügung stehenden Personal nicht mehr abzuarbeiten.

2.3 Industriebedarf

Bei der Überwachung einer Fertigung oder eines Erzeugnisses hinsichtlich Sauberkeit gliedert sich der aktuelle Industriebedarf für Analysen von Flüssigkeiten in zwei Unterpunkte mit unterschiedlichen Zielrichtungen.

2.3.1 Ursachenforschung zur Prozessoptimierung

Wie in Abschnitt 2.1.2 beschrieben, gibt es eine Vielzahl von Einflussfaktoren und Parametern, die sich auf die erreichbare Bauteil- oder Aggregatesauberkeit auswirken können. Zur Optimierung einer Produktion hinsichtlich Sauberkeit, d. h. zur Minimierung des Partikeleintrags in das Erzeugnis, ist es unabdingbar, diese Partikelquellen zu kennen, um gezielte Maßnahmen zur Schmutzverminderung ergreifen zu können. Dazu ist es notwendig, die in den Extraktions-, Bearbeitungs- oder Betriebsflüssigkeiten gefundenen Partikel einer definierten Ursache zuordnen zu können. Die Kenntnis der reinen Schmutzmenge, wie sie die gravimetrische Analyse liefert, ist hier nicht mehr ausreichend. Es müssen weitere Merkmale der Einzelpartikel herangezogen werden, um die möglichen Ursachen für deren Entstehung einzugrenzen. In vielen Fällen ist es erst eine bestimmte Kombination der folgenden Merkmale, die solch eine Zuordnung ermöglicht: Partikelgröße (Länge, Breite, Höhe), Morphologie (Form, Oberflächentextur), Farbe und Material.

Die Bewertung der einzelnen Partikel erfolgt überwiegend manuell und visuell unter dem Mikroskop. Für weitergehende Untersuchungen z. B. zur Materialbestimmung sind im Anschluss daran aufwändige und langwierige Laboranalysen an den Einzelpartikeln notwendig.

Aufgrund der zunehmenden Bedeutung der Sauberkeitsanalytik für die Qualitätssicherung wird in den letzten Jahren verstärkt nach Ansätzen gesucht, diese Analysen zu automatisieren und zu kombinieren, z. B. durch:

- Die Ermittlung und Verrechnung mehrerer geometrischer Größenmerkmale zur Charakterisierung der Partikelform /Huck 2008/.
- Die Ausstattung von automatisierten Mikroskopen für die Partikelgrößenverteilung mit Polarisationsfiltern, um über den Glanz, der durch das freie Elektronengas von Metallen hervorgerufen wird, eine Unterscheidung in metallische und nicht metallische Partikel treffen zu können /Metzger 2005/.
- Die Kombination von lichtoptischen Systemen zur Partikelvermessung mit spektroskopischen Analysen zur Eingrenzung oder Bestimmung von Partikelmaterialien mittels FTIR-Spektroskopie /Feustel 2007/, Raman-Spektroskopie /Valet 2006/ oder Röntgenfluoreszenz /Klöck 2004/.
- Die Automatisierung von Rasterelektronenmikroskopen für die Partikelanalyse. Hier kann neben der elektronenoptischen Bestimmung von geometrischen Merkmalen zusätzlich die elementare Zusammensetzung von anorganischen Substanzen über EDX-Systeme ermittelt werden /Kaindl 2007/.

Sauberkeitsanalysen mit sehr hoher Informationstiefe, wie die Materialbestimmung beispielsweise, werden überwiegend bei der Optimierung einer Produktion eingesetzt, z. B. beim Serienstart, bei Problemfällen und Feldausfällen aufgrund von Partikelschmutz oder bei der Verschärfung von Sauberkeitsgrenzwerten. Ziel ist es dabei immer, durch das Auf-

finden (und Abstellen) von Partikelquellen eine Verbesserung des Sauberkeitsniveaus zu erreichen.

2.3.2 Prozessüberwachung

Wie bei anderen Merkmalen, die die Qualität eines Bauteils oder Aggregats bestimmen, z. B. die Maßhaltigkeit oder die Vollständigkeit bei Zusammenbauten, besteht auch beim Begriff Sauberkeit die Notwendigkeit, diese Größe permanent zu überwachen. Ziel ist es, den Fertigungsprozess auch hinsichtlich Sauberkeit stetig zu kontrollieren /Dorndorf 2003/. Das aktuelle Sauberkeitsniveau von Bauteilen und Flüssigkeiten sollte ständig und ohne lange Analysezeiten zum entsprechenden Prozessschritt zur Verfügung stehen /Haase 2003, Rochowicz 2003a/. Damit ist dann die Möglichkeit zum Aufbau von kurzen Regelkreisen zur Steuerung des Sauberkeitsniveaus gegeben /Gröninger 2001, Köberle 2004, Wegener 2002/.

Bisher ist dieses Ziel nur mit einem sehr hohen manuellen Prüfaufwand im Labor zu realisieren, wobei das Problem des Zeitverzugs zwischen Probenahme und Analyseergebnis bestehen bleibt. Bevor ein positives Analyseergebnis vorliegt, sollten die analysierten Bauteile oder Flüssigkeiten nicht für den Einsatz oder die Weiterverarbeitung freigegeben werden. Eine Forderung, die sich bei den hohen Stückzahlen und kurzen Taktzeiten in der Automobilindustrie nicht realisieren lässt. Abhilfe könnte in diesem Punkt eine Art Sauberkeitssensor schaffen, der sich direkt an den zu überwachenden Prozess, eine Reinigungsanlage beispielsweise /Fesl 2007, Petzke 2007, Strixner 2004/, anschließen lässt. Eine vergleichbare Notwendigkeit nach schneller Sauberkeitsanalysetechnik besteht beispielsweise in den Life Science-Branchen. Hier sind die für das Produkt kritischen Kontaminationen die reproduktionsfähigen Keime. Die Erfassung dieser biotischen Kontaminationen erfolgt in aller Regel über Anzuchtverfahren. Die Keime werden nach der Probenahme auf ein Nährmedium aufgebracht, wo sie sich unter optimalen Bedingungen vermehren können, bis sie für das menschliche Auge als Kolonien sichtbar werden (KBE). Das Ergebnis der Analyse, steht erst nach 24-48 Stunden zur Verfügung, in denen das Produkt nicht freigegeben werden kann. Schüle z. B. beschreibt die Notwendigkeit für „Prüfverfahren zur in-situ-Erkennung von Biokontaminationen auf technischen Oberflächen“ /Schüle 2004/.

Für das angestrebte Prozessmonitoring in einer stabilen Fertigung sind die unter 2.3.1 beschriebenen Verfahren nicht geeignet. Die aufwändige Analyse jedes einzelnen Partikels ist trotz großer Fortschritte bei Detektoren und Rechner-technik immer noch ein sehr zeitintensiver Prozess (bis zu mehreren Stunden). Die verwendeten Geräte sind zudem in der Regel sehr investitionsintensiv und müssen im Labor von geschultem Personal bedient werden. Das Personal selbst kann wiederum z. B. durch schwankende Konzentrationsfähigkeit eine Fehlerquelle darstellen, die zu Varianzen in den Analyseergebnissen beiträgt. Eine Automatisierung der Sauberkeitsbestimmung zur Reduzierung des Personaleinflusses würde sich positiv auf die Reproduzierbarkeit der Analysen auswirken /Rochowicz 2003b/.

Der teilweise immense Informationsgehalt der Analyseergebnisse von Messverfahren, die zur Ursachenforschung und Prozessoptimierung eingesetzt werden, erschwert zudem deren Verwendung als einfache Kenn- oder Regelgröße für den Begriff der Sauberkeit. Zum Teil werden zu jedem von mehreren tausend Partikeln nicht nur die geometrischen Daten geliefert, sondern zusätzlich weitere Angaben zur Materialgruppe, zum Material selbst oder zur elementaren Zusammensetzung. Für einen schnellen Eindruck über den Sauberkeitszustand eines Produktes oder der Fertigung ist diese Datenmenge viel zu unübersichtlich und eignet sich nicht als Kenngröße für ein Sauberkeitsmonitoring. Das Ergebnis von gravimetrischen Sauberkeitsanalysen – das Rückstandsgewicht – hingegen vereint die Summe aller Partikel zu einem Messwert und eignet sich damit sehr gut zur Beschreibung eines Sauberkeitsniveaus.

Dieser Bedarf nach schneller, fertigungsnaher Sauberkeitsanalytik wurde bereits im Jahr 2001 im Rahmen des Workshops „Restschmutz effektiv“ ermittelt, der die Basis für einen mehrjährigen Industrieverbund bildete /FhG-IPA 2001/. In diesem Industrieverbund „Technische Sauberkeit – TecSa“ wurde zwischen 2001 und 2003 die Basis für die aktuellen Regelwerke der Sauberkeitsmesstechnik in der Automobil- und Zulieferindustrie – VDA Band 19 und ISO 16232 – geschaffen.

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit diesem zweiten Aspekt des Industriebedarfs zur Sauberkeitsanalyse: Die schnelle Sauberkeitsmessung von Bauteilen, Flüssigkeiten und Prozessen mit dem Ziel der Serien begleitenden Überwachung.

2.4 Zusammenfassung und Aufgabenstellung

Die gravimetrische Analyse auf Basis einer Vakuumfiltration ist ein in vielen Firmen und Laboren etabliertes Analyseverfahren zur Bestimmung des Feststoffgehalts von Suspensionen. Im Lauf der Zeit ist zur Charakterisierung von verschiedenen Flüssigkeiten und Prozessen eine umfangreiche Datenbasis bei den betroffenen Firmen entstanden. Im Bereich der Sauberkeitsanalyse kommt dieses Verfahren zunehmend an seine Grenzen. Der dreistufige Aufbau aus Filtration, Trocknung und Wiegen führt zu langen Analysezeiten bei gleichzeitig hohem Personaleinsatz. Bei der Filtration von Flüssigkeitsproben mit hohem Pigmentschmutzanteil, wie bei der Analyse von Gebrauchtölen, Reinigungsbädern oder Gussbauteilen etwa, kommt es aufgrund der geringen Permeabilität der Filterkuchen zusätzlich zu einem rapiden Absinken der Filtrationsgeschwindigkeit. Dies verlängert zusätzlich die Zeit für eine gravimetrische Analyse oder führt im Extremfall zum Abbruch der Filtration.

Dem gegenüber steht die Notwendigkeit, durch die stetig steigende Bedeutung des Begriffes Sauberkeit im Qualitätswesen der Automobil- und Zulieferindustrie zunehmend mehr Sauberkeitsanalysen durchführen zu müssen. Aufgrund der vielfältigen Einflussfaktoren, die die Sauberkeit eines Bauteils oder Aggregats bestimmen, werden immer mehr Flüssigkeiten im Fertigungsprozess in die Analysen mit einbezogen bis hin zu den Betriebsmedien des Endproduktes Automobil. Des Weiteren besteht die Notwendigkeit, häufiger Proben in immer kürzeren Abständen zu entnehmen und zu analysieren, um die

Stabilität der Fertigungsprozesse zeitnah beurteilen zu können. Für dieses Prozessmonitoring eignet sich der Gravimetriewert als Maß für den Verschmutzungsgrad einer Flüssigkeit sehr gut. Aufwändigere Analyseverfahren zur Erfassung einer Vielzahl von Merkmalen der Partikelverunreinigungen eignen sich hingegen für die Optimierung von Fertigungsprozessen, da hier Rückschlüsse auf die Partikelquellen getroffen werden können. Für ein schnelles Monitoring sind sie zu aufwändig, zu langwierig und die Analyseergebnisse sind zu komplex.

Aufgabenstellung

Zur Bewältigung des ständig steigenden Probenaufkommens und zur Prozessüberwachung in der Fertigung soll für die Anwenderbranchen Automobil- und Zulieferindustrie sowie Hydraulikindustrie ein Analyseverfahren entwickelt werden, das folgenden Anforderungen gerecht werden muss:

- Tauglich für sämtliche Flüssigkeiten, die zur Prüfung der Sauberkeit von Bauteilen verwendet werden, die im Laufe des Fertigungsprozesses eingesetzt werden sowie die Betriebsflüssigkeiten des Endproduktes Automobil.
- Geeignet zum Nachweis sämtlicher Kontaminationspartikel, die in der jeweiligen Anwendung als kritisch gelten.
- Einsetzbar von einem breiten Anwenderspektrum vom OEM über First Tier- und Second Tier-Lieferanten bis hin zum Teile- oder Materiallieferant oder zu Analyse-dienstleistern, d. h. preisgünstig und einfach in der Bedienung.
- Kompatibel zu den jeweiligen für die Sauberkeitsanalyse relevanten Regelwerken und Richtlinien.
- Das Ergebnis dieses Analyseverfahrens muss deutlich schneller vorliegen, als es bei der bisher etablierten gravimetrischen Bestimmung mit vorgeschalteter Vakuumfiltration möglich ist. Die Ergebnisse müssen zu diesen Gravimetriewerten kompatibel sein, so dass die bereits vorhandene Datenbasis bei den betroffenen Unternehmen weiter genutzt werden kann.

3 Analyse und Ableitung der Anforderungen

3.1 Analyse der zu bewertenden Suspensionen

3.1.1 Flüssigkeiten

Wie in Abbildung 2-3 dargestellt, sind die funktionsrelevanten Bauteile und Aggregate während der Fertigung und im Betrieb zahlreichen Einflussgrößen ausgesetzt, die zu deren Verunreinigung beitragen können. Viele dieser Einflüsse sind mit dem Einsatz von Flüssigkeiten verbunden, deren Partikelgehalt im Rahmen der Prozesskontrolle und Qualitätssicherung gemessen werden muss.

Kühlschmiermittel: Man unterscheidet zwei große Gruppen von Kühlschmiermittel (KSS), die nicht wassermischbaren KSS und die wassermischbaren KSS /DIN 51385 1991/. Bei der ersten Gruppe handelt es sich in der Regel um Mineralöle, selten synthetische Öle, die mit Additiven zur Verbesserung der Leistungsfähigkeit, Reduzierung des Schaumverhaltens oder Unterstützung des Korrosionsschutzes angereichert sein können. Bei den wassermischbaren KSS handelt es sich meist um ölhaltige Konzentrate, die mit Wasser zu Emulsionen gemischt werden. Sie enthalten dabei neben den Emulgatoren ebenfalls weitere Additive. Durch die Verringerung der Reibung (Schmierung) tragen die KSS zur Erhöhung von Werkzeugstandzeiten bei. Die kühlende Wirkung der KSS verhindert eine Gefügeänderung in den Randschichten von Werkstück und Werkzeug. Der Anteil der Kühlschmiermittel am gesamten Schmierstoffverbrauch in Deutschland beträgt etwa 7 % /Wirtschaftsministerium Baden-Württemberg/. Zusätzlich zu den beiden Aufgaben – Kühlen und Schmieren – tragen die KSS durch das Abspülen von Spänen bei der Bearbeitung zur Reinigung der Werkstücke bei. Um die Sauberkeit von Kühlschmiermitteln zu gewährleisten und die Kosten für die Entsorgung zu reduzieren werden diese in vielen Anwendungen durch den Einsatz von Filtern, Absetzbecken oder Magnetabscheidern gereinigt und weiter aufbereitet. Dies wirkt sich positiv auf die erreichbare Produktsauberkeit aus und trägt gleichzeitig zur Erhöhung der Bearbeitungsqualität der Werkstücke und der Standzeit der Werkzeuge bei.

Die Kühlschmierung verursacht einen beträchtlichen Anteil der Kosten großer deutscher Industrieunternehmen, die durch die große Vielfalt an Schmierstoffen sowie den Aufwand für deren Pflege und Instandhaltung verursacht werden /Freiler 2001/.

Wasch- und Spülmedien: Durch die stetig steigenden Forderungen an die Sauberkeit hat die industrielle Teilereinigungstechnik enorm an Bedeutung gewonnen. Die 2007 veröffentlichte „Markt- und Trendanalyse in der industriellen Teilereinigung“ des Fraunhofer IPK /Krieg 2007/ bestätigt diese Entwicklung: Diese zunehmende Bedeutung der Reinigungstechnik zeigt sich z. B. durch die stetig steigenden Umsätze und Mitarbeiterzahlen der überwiegend mittelständischen Hersteller von Reinigungsanlagen. Zum anderen wird dies deutlich durch die Etablierung einer eigenen Fachmesse „parts2clean“ mit wachsenden Aussteller- und Besucherzahlen sowie der Gründung eines Fachverbands „Industrielle Teilereinigung“ (FIT). Der Markt- und Trendanalyse zufolge wird 88 % des

Umsatzes mit Reinigungstechnologie in den zunehmend partikelsensitiven Branchen Fahrzeugbau, Maschinenbau und Metallindustrie getätigt.

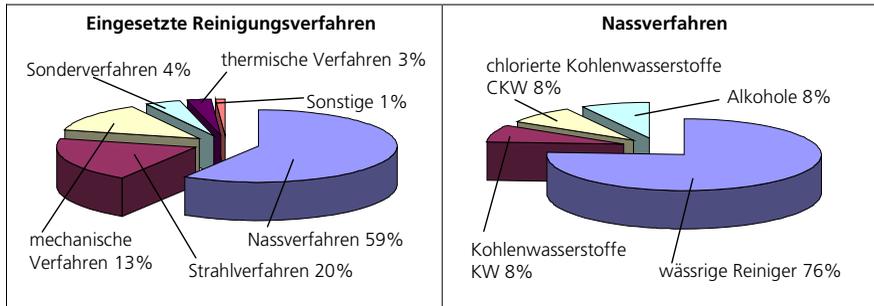


Abbildung 3-1 Eingesetzte Reinigungsverfahren und Zusammensetzung der Nassverfahren nach „Markt- und Trendanalyse in der industriellen Teilereinigung“ /Krieg 2007/

Wie in Abbildung 3-1 aufgeführt, sind 59 % der eingesetzten Reinigungsverfahren Nassverfahren. Bei diesen Verfahren werden sowohl filmische als auch partikuläre Kontaminationen durch eine Kombination aus chemisch lösenden und strömungsmechanischen Kräften von der Bauteiloberfläche abgelöst. Die restlichen 41 % verteilen sich auf Strahlverfahren, wie etwa das Sand- oder Kugelstrahlen, mechanische Verfahren, wie das Bürsten, thermische Verfahren und Sonderverfahren, wie z. B. die Reinigung mit CO₂.

Die Medien für die Nassreinigung lassen sich dabei in drei Gruppen einteilen:

- Kohlenwasserstoffe:** Hierbei handelt es sich um unpolare Lösemittel, die überwiegend zum Entfetten eingesetzt werden. Die früher üblichen halogenierten (chlorierten) Kohlenwasserstoffe CKW, wie TRI, PER oder Methylenchlorid, finden aufgrund verschärfter Gesetzeauflagen immer weniger Verwendung. Aber auch für die nicht halogenierten Kohlenwasserstoffe KW, oft aliphatische Kohlenwasserstoffe mit einem Flammpunkt > 55 °C, gelten seit Erscheinen der europäischen VOC-Richtlinie 1999 und der Umsetzung in deutsches Recht 2001 strenge Vorgaben für die Kapselung der eingesetzten Anlagentechnik /Richard 2008/.
- Modifizierte Alkohole:** Z. B. Alkoxypropanole bieten aufgrund ihrer polaren und unpolaren Anteile ein gutes Lösungsvermögen sowohl für Fette und Öle (unpolar) als auch für polare Verunreinigungen wie etwa Salze. Auch der Einsatz dieser Reiniger erfolgt zur Reduzierung von Emissionen in geschlossenen Anlagen.
- Wässrige Reiniger:** Diese Reiniger haben mittlerweile den weitaus größten Anteil an der industriellen Teilereinigung erlangt. Laut der oben zitierten Markt- und Trendanalyse lag der Anteil im Jahr 2007 bei 76 % (siehe Abb. 3-1 rechts). Andere Quellen zufolge /Grün 2008/ liegt der Anteil der wässrigen Reiniger bei 50 %, wobei sich die verbleibenden 50 % hauptsächlich auf KW und CKW aufteilen. Wässrige Reinigersysteme gibt es in einer Vielzahl von Rezepturen für die unterschiedlich-

ten Anwendungsfälle, von stark sauer, über den neutralen, bis hin in den stark alkalischen Bereich. Die Fett lösende Eigenschaft des an sich polaren Lösemittels Wasser entsteht durch die Zugabe von Tensiden. Je nach Anlagentechnik können emulgierende oder demulgierende Systeme eingesetzt werden. Bei der Reinigung von Stahlteilen wird in der Regel beim Einsatz von wässrigen Reinigern ein Korrosionsschutz beigemischt, um das Rosten der Bauteile zu verhindern. Dieser Korrosionsschutz verbleibt als öliger Film auf der Oberfläche der Bauteile. Werden solche Reiniger auf Sauberkeit untersucht, muss dieser Punkt berücksichtigt werden. Bei der Entwicklung eines neuen Verfahrens zur schnellen Partikelbestimmung in Flüssigkeiten muss beachtet werden, dass der im Reiniger enthaltene Korrosionsschutz das Messergebnis nicht verfälscht und keine Rückstände in der Analyseapparatur verbleiben.

Der Partikelgehalt des Waschmediums hat einen entscheidenden Einfluss auf die erreichbare Bauteilsauberkeit /Peuchot 2007/. Selbst bei einer wirksamen Abreinigung von Verschmutzungen durch den eigentlichen Reinigungsvorgang kommt es zu einer Rekontamination der Teile, wenn sich Partikelschmutz in den Reiniger- und Spülbädern befindet. Die Badpflege, d. h. die Überwachung, die Filtration und das Nachdosieren von Wirkstoffen, wird ein immer wichtigerer Punkt der Reinigungstechnik /Grün 2006a, Modrich 2003, Schneider 2005, Westrup 2005/. Laut der oben zitierten Studie des Fraunhofer IPK sind die beiden meistgenannten Punkte bei der Frage – welche Verfahren und Anwendungen in den nächsten fünf Jahren an Einfluss gewinnen werden – die **Badaufbereitung** und die **Analytik im Bereich Reinheitstechnik**. Bereits heute geben 85 % der Befragten an, den Reinigungsprozess zu überwachen. Dabei werden die Reinigungsbäder überwiegend hinsichtlich Tensidgehalt und Ölkonzentration kontrolliert, die Spülbäder und die gereinigten Bauteile hauptsächlich hinsichtlich Partikelschmutz.

Extraktionsflüssigkeiten: Wie in Kapitel 2.1.1 beschrieben, muss das Qualitätsmerkmal „technische Sauberkeit“ in der Automobil- und Zulieferindustrie messtechnisch erfasst werden. Eine direkte Messung der funktionskritischen Partikel auf den betroffenen Bauteilen selbst, wie dies beispielsweise in der Halbleiterindustrie praktiziert wird, ist allerdings nur in Ausnahmefällen möglich. Das liegt zum einen daran, dass die relevanten Funktionsräume meist im Inneren der Bauteile liegen und deshalb für ein direktes Messverfahren nicht zugänglich sind. Dies trifft auf die Mehrzahl der Komponenten von Medien führenden Systemen im Automobil zu, wie etwa bei Rohrleitungen, Schläuchen, Kanälen, Wärmetauschern, Ventilen, Pumpen, Krümmern und ähnlichen Teilen. Der zweite Grund für die nur sehr eingeschränkte direkte Inspizierbarkeit ist der meist fehlende Kontrast zwischen Partikel und Bauteil /Rochowicz 2004/. So lassen sich beispielsweise kleine Aluminiumpartikel auf einer überfrästen oder gegossenen Aluminiumoberfläche mit einer in der Endoskopie üblichen Auflichtbeleuchtung nicht erkennen, sondern werden erst im Dunkelfeld oder Streiflicht detektierbar. Zur Messung der Bauteilsauberkeit geht man deshalb einen anderen Weg. Der Partikelschmutz wird über einen qualifizierten Reinigungsprozess, eine sog. Extraktionsprozedur, vom Bauteil getrennt und anschließend auf einem Analysefilter abgeschieden. Dieser Analysefilter kann dann mit unterschiedlichen Verfahren untersucht und der Partikelschmutz auf diese Weise qualifiziert und quantifiziert werden. Die Art der Extraktionsprozedur, z. B. ob eine spritzende Prüfung oder eine

Extraktion im Ultraschallbad zum Einsatz kommt, richtet sich dabei nach der Größe und Geometrie des im Einzelfall zu untersuchenden Bauteils. Die Art des Reinigungsmittels, d. h. die Extraktionsflüssigkeit, ist ebenfalls nicht normativ festgelegt, sondern wird durch die zu entfernende Verunreinigung und das Bauteilmaterial bestimmt. Analysen bei der Erstellung von VDA Band 19 „Prüfung der technischen Sauberkeit funktionsrelevanter Automobilteile“ haben ergeben, dass für eine Vielzahl von Prüfanwendungen wässrige Neutralreiniger oder Kohlenwasserstoffe mit einem Flammpunkt > 55 °C geeignet sind. Erst wenn diese beiden Reinigertypen nicht tauglich sind, kann ein Sonderreiniger für die Extraktion verwendet werden. Dies ist etwa bei der Prüfung sämtlicher im Betrieb mit Bremsflüssigkeit benetzter Bauteile der Fall, die ausnahmslos mit Ethanol geprüft werden. Für die Mehrzahl der Prüfanwendungen in der Automobil- und Zulieferindustrie in Deutschland haben sich Kaltreiniger auf Isoparaffin-Basis mit Kettenlängen von C9 bis C12 etabliert. Diese zeigen eine gute Fettlösbarkeit, sind gut filtrierbar und bei Raumtemperatur nicht brennbar. In Frankreich kommt für solche Prüfungen sehr häufig Heptan (C7) zum Einsatz, in Schweden überwiegend wässrige Neutralreiniger (Sicherheit).

Montagehilfsstoffe: Bei der Montage von Einzelteilen zu Systemen und Aggregaten werden für Fügeprozesse Montagehilfsstoffe eingesetzt, deren Aufgabe es ist, die Reibung der Fügepartner zu reduzieren und eine beschädigungsfreie Montage zu gewährleisten. Das Spektrum der hierzu eingesetzten Stoffe reicht von Fetten und Ölen bis zu speziellen Rezepturen etwa bei Gleitbeschichtungen von selbstfurchenden Schrauben. Teilweise werden die betroffenen Einzelteile schon geölt bzw. befettet zur Montage angeliefert oder der Hilfsstoff wird unmittelbar vor der Montage oder montageintegriert appliziert. Dies erfolgt entweder manuell, z. B. mittels eines Pinsels oder teil- bzw. vollautomatisiert in Beölungsstationen über Tauchen, Abstreifen, Dispensen oder Besprühen. Da diese Beölung und Befettung in vielen Fällen an Stellen eines Aggregats aufgebracht werden, die später im Einsatz des Systems eine Dichtfunktion (statisch oder dynamisch) haben, spielt die Sauberkeit dieser Montagehilfsstoffe eine wichtige Rolle /FhG-IPA 2007/.

Testflüssigkeiten: Viele Aggregate und Systeme werden nach der Montage getestet. Insbesondere Medien führende oder hydraulische System, wie Kraftstoffinjektoren, Getriebe oder Lenkungen, werden dazu befüllt und auf Funktion und/oder Dichtigkeit geprüft. Die Flüssigkeiten, die hier eingesetzt werden, sind entweder mit den späteren Betriebsmedien identisch oder entsprechen ihnen in bestimmten, für die Prüfung relevanten, physikalischen Parametern. Ein positiver Aspekt dieser primär zu Prüfzwecken durchgeführten Befüllung der montierten Baugruppen ist die finale Spülung und damit Reinigung der Systeme. Dies zeigt sich unter anderem daran, dass beim Verzicht auf diesen „Nasstest“ und Übergang auf einen „Trockentest“ – eine Druckprüfung mit Luft etwa – zunehmend Funktionsprobleme aufgrund von verbleibenden Partikelverschmutzungen in den Systemen auftreten /Rochowicz 2008a/. Um die Innensauberkeit der geprüften Aggregate sicherstellen zu können, müssen die eingesetzten Testflüssigkeiten hinsichtlich Partikelbelastung überwacht und entsprechend aufbereitet werden.

Betriebsmedien: Neben den im Fertigungsverlauf verwendeten Flüssigkeiten bergen insbesondere die im Betrieb eingesetzten Medien ein hohes Kontaminationsrisiko für die partikelsensitiven Bereiche im Kraftfahrzeug oder in Hydraulikaggregaten.

- **Kraftstoffe:** Insbesondere durch die modernen Direkteinspritzersysteme bei Diesel- und Ottomotoren mit extrem hohen Einspritzdrücken und sehr eng tolerierten Bauteilen gewinnt die Sauberkeit der Kraftstoffe stetig an Bedeutung. Dabei sind nicht mehr nur die klassischen Mineralöldestillate von Interesse, sondern ebenso die Kraftstoffe aus nachwachsenden, pflanzlichen Rohstoffen wie Biodiesel (Fettsäure-Methylester) und Alkohol. Allerdings ist es aus Sicht der Automobilindustrie nur schwer möglich einen Einfluss auf den Sauberkeitszustand der weltweit angebotenen Kraftstoffe zu nehmen. Deshalb werden die empfindlichen Komponenten des Kraftstoffsystems sorgsam befiltert.
- **Schmierstoffe:** Die Sauberkeit von Schmierstoffen, wie Motor- und Getriebeölen spielt eine zentrale Rolle für den schadensfreien Betrieb eines Aggregats. Gerade die hoch belasteten Lagerstellen wie Nockenwellen, Kurbelwellen oder die Zylinderlauf- flächen reagieren sehr empfindlich auf Schmutzpartikel im Schmiermittel. Durch die europaweite Forderung nach bleifreien Lagerschalenmaterialien verschärft sich diese Thematik aktuell dramatisch. Weiterhin übernehmen die Schmieröle in zunehmendem Maße zusätzliche hydraulische Funktionen. Die lastzustandsabhängige Verstellung der Nockenwelle erfolgt beispielsweise hydraulisch mit Öl aus dem Motorschmierstoffkreislauf. Ein anderes Beispiel findet sich im Bereich der Doppelkupplungsgetriebe: Hier kommen teilweise Systeme zum Einsatz, bei denen die Schmierung der Laufradsätze und die hydraulische Schaltung der Gänge durch Öl aus ein und demselben Kreislauf erfolgen. Für diese Öle ergeben sich Sauberkeitsanforderungen in doppelter Hinsicht. Zum Einen muss der Feinschmutzanteil zur Minimierung des Verschleißes kontrolliert werden, zum Anderen müssen auch größere, nicht lagergängige Partikel, die zu Schäden in den hydraulischen Elementen (Ventilen, Steuerkanälen, ...) führen können, beherrscht werden.

Diese Schmierstoffe werden von der Automobilindustrie nicht nur als Frischprodukte vor dem Einfüllen in die Fahrzeuge hinsichtlich Sauberkeit überwacht, sondern auch im Betrieb. Das kann durch die Entnahme von Ölproben aus Versuchsfahrzeugen erfolgen oder durch die Überwachung von Parametern wie der Dielektrizitätskonstante mit Sensoren im Betrieb, die einen indirekten Hinweis auf die Ölsauberkeit liefern. Der Partikelgehalt dieser Gebrauchtöle ist ein wichtiger Parameter bei der Beurteilung des Zustandes der untersuchten Aggregate, z. B. hinsichtlich Verschleiß.

- **Hydraulikflüssigkeiten:** Hierbei werden im Automobil zwei verschiedene Flüssigkeitsgruppen eingesetzt: Zum einen Öl im Bereich der hydraulischen Lenkungen und zur Steuerung von Automatikkupplungen zum anderen die Bremsflüssigkeit, die ein technisches Gemisch aus Glykolether, Polyglykolen, Glykoletherboratestern, Korrosions- und Oxidationsinhibitoren darstellen /Aral 2003, MITAN 2007/. Da es sich sowohl bei der Lenkung als auch beim Bremssystem um sicherheitsrelevante Systeme mit hydraulischen Schalt-, Regel- und Dichtfunktionen handelt, spielt auch hier die Partikelsauberkeit der eingesetzten Medien über einen weiten Partikelgrößenbereich eine wichtige Rolle.

- **Kühl- und Klimaflüssigkeiten:** Die Kühl- und Klimakreisläufe sind bisher, verglichen mit den anderen diskutierten Fluidsystemen im Automobil, technisch relativ robust gegenüber Partikelverunreinigungen im Betriebsmedium. Aber auch hier bestehen, besonders im Klimaaggregatebereich, Forderungen hinsichtlich Partikelsauberkeit. Die verwendeten Medien sind Gemische aus Wasser und Kühlerschutzmitteln, d. h. Frost- und Korrosionsschutz, überwiegend Ethylenglykol /BASF 2005/.

3.1.2 Feststoffe/Partikel

In der Vergangenheit bestand die Aufgabe der industriellen Teilereinigungstechnik überwiegend in der Entfettung, um die Bauteile von Bearbeitungshilfsstoffen oder Konservierung zu reinigen und für den Nachfolgeprozess, etwa eine Wärmebehandlung, eine Beschichtung oder eine Montage, vorzubereiten. Durch die zunehmende Bedeutung von Partikelschmutz als funktionskritische Größe hat sich in den letzten Jahren zusätzlich die Notwendigkeit ergeben, auch diesen prozesssicher von und aus Bauteilen zu entfernen. Hierzu ist neben dem chemisch lösenden Anteil eine wirksame mechanische Komponente der Reinigung notwendig, die mit für die zunehmende Komplexität von Reinigungsanlagen verantwortlich ist. Dies zeigt sich in der zunehmenden Anwendung von Ultraschall, den steigenden strömungsmechanischen Kräften beim Druckumfluten, dem gezielten Impulsübertrag durch Tropfenschlag bei der Anwendung von Düsen oder robotergeführten Spritzlanzen und den zunehmenden Drücken von bis zu mehreren hundert bar, die eingesetzt werden /Grossmann 2007/.

Zu Art und Herkunft der Verunreinigungen finden sich in der o. g. Markt- und Trendanalyse des Fraunhofer IPK aktuelle Zahlen, die in Tabelle 3-1 zusammengefasst sind.

Partikel		filmische Verunreinigungen	
Metallspäne	11 %	wassermischbare Kühlschmiermittel	12 %
Schleifstaub	9 %	Korrosionsschutz Öle	10 %
Staub	9 %	verseifbare Öle und Fette	9 %
Oxide und Zunder	5 %	Schweiß und Fingerabdrücke	6 %
Salze	4 %	nicht wassermischbare Kühlschmierm.	5 %
		Nicht verseifbare Öle und Fette	4 %
		Härteöle	3 %
		Wachs	3 %
Summe:	38 %	Summe:	52 %

Tabelle 3-1 Prozentuale Anteile von Kontaminationen die in der Reinigungstechnik entfernt werden müssen (Die in dieser Tabelle fehlenden 10 % sind in der Studie mit Sonstige benannt)

Neben den Partikelrückständen aus dem Fertigungsprozess müssen auch Partikel aus dem späteren Betrieb der Aggregate mit in die Betrachtung aufgenommen werden (siehe Kapitel 3.1.1). Dabei sind zum Einen die Partikel zu erfassen, die durch permanenten Abrieb, gehäuft in der Einlaufphase, generiert werden, zum Anderen alle Partikel, die in das Medium eingeschleppt werden. Dies kann beispielsweise der beim Verbrennungsprozess entstehende Dieseleruß sein, der über Anhaftungen an der Zylinderwand in sehr kleinen Raten ins Motoröl gelangt. Dort können sich die eingeschleppten Rußmengen im Laufe der Zeit teilweise bis in den Bereich von 10 % Feststoffgehalt im Öl aufkonzentrieren. Auch für diesen Nachweis muss das zu entwickelnde Analyseverfahren tauglich sein.

Der Fokus der vorliegenden Arbeit liegt auf dem in Abschnitt 2.3.2 beschriebenen Industriebedarf für die Prozessüberwachung. Dabei müssen die einzelnen Partikel erfasst werden, da sie zu dem Gesamtwert „Verschmutzung der Flüssigkeit“ einen Beitrag leisten aber nicht hinsichtlich Ihrer genauen Charakteristika (Größe, Material, Morphologie, ...) analysiert werden, wie bei der in Abschnitt 2.3.1 erläuterten Ursachenforschung zur Prozessoptimierung. Für das zu entwickelnde Analyseverfahren bedeutet dies, dass das Verfahren je nach Fragestellung oder untersuchten Medium an einen **sehr weiten Partikelgrößenbereich** anpassbar sein muss, von **nanoskaligen** Russpartikeln aus dem Verbrennungsprozess bis zu **makroskopischen** Spänen im Millimeterbereich aus der mechanischen Bearbeitung. Auch die Partikelmengen, die es nachzuweisen gilt, sind sehr unterschiedlich; von einzelnen größeren Partikel in klaren Flüssigkeiten bis hin zu Medien, die durch den hohen Partikelgehalt nahezu schwarz gefärbt und nicht mehr transparent sind. Auch die Flüssigkeiten an sich können schon eine Trübung aufweisen (z. B. Emulsionen) was den Einsatz von optischen Messtechniken erschwert. Ebenso muss bei der Entwicklung eines neuen Analyseverfahrens die chemische Verträglichkeit mit der Vielzahl der zu betrachtenden Flüssigkeiten, von wässrigen Systemen mit Tensidzusatz über Alkohole bis hin zu verschiedensten Erdölsiedefraktionen berücksichtigt werden.

3.2 Ableitung des Anwenderkreises – Marktbedarf

Eine Aussage über die Größe des Anwenderkreises für ein zu entwickelndes Verfahren zur schnellen, gravimetrieäquivalenten Bestimmung von Kontaminationspartikeln in Suspensionen ist nicht exakt zu ermitteln, da hierzu keine verlässlichen Veröffentlichungen oder Studien vorliegen. Dennoch ist es möglich aufgrund folgender Anhaltspunkte, speziell für den Bereich der Bauteilsauberkeitsprüfung, eine ungefähre Größenordnung für den Marktbedarf abzuschätzen:

- Die Zahl der Reinigungsanlagen, die in der Automobil- und Zulieferindustrie eingesetzt werden, gibt einen Eindruck von der Bedeutung der Reinheitstechnik. Verlässliche Angaben zu den im Betrieb befindlichen Reinigungsanlagen sind jedoch nicht verfügbar. Allerdings befanden sich laut Köberle allein bei der Fa. Bosch im Jahr 2004 weltweit ca. 1500 Reinigungsanlagen im Einsatz /Köberle 2004/. Nur der Teil dieser Anlagen, der für die qualitätsrelevante Endreinigung von Komponenten oder Aggregaten eingesetzt wird, wird hinsichtlich Badqualität oder Reinigungsergebnis

überwacht. Extrapoliert man diese Größe für die gesamte, betroffene Branche ergibt sich ein Bedarf von mehreren tausend Anlagen, die hinsichtlich Sauberkeit überwacht werden müssen.

- Die Anzahl der in der Industrie und bei Dienstleistern vorhandenen automatisierten, mikroskopischen Systeme, die ergänzend zur gravimetrischen Analyse in den letzten Jahren zur Bewertung der technischen Sauberkeit eingesetzt werden. Für die automatisierte Partikelzählung spezialisierte Mikroskope werden von den Firmen JOMESA, Leica, Olympus, DHS und Zeiss angeboten. Momentan sind in Summe etwa 350 bis 400 dieser Systeme für die Sauberkeitsanalyse im Einsatz /Metzger 2008/. Davon kommen etwa 80 % in Deutschland, Österreich und der Schweiz zur Anwendung. Die restlichen 20 % verteilen sich überwiegend auf Automobilhersteller und Zulieferbetriebe in Schweden, Benelux, Frankreich und Italien oder Länder, in denen Firmen aus Deutschland Fahrzeuge oder Komponenten fertigen (Nord- und Südamerika, Fernost). Dazu kommen noch etwa 35 automatisierte Rasterelektronen-Mikroskope, die für die Partikelzählung und Materialanalyse eingesetzt werden.
- Die Anzahl der verkauften Regelwerke, die sich mit der Sauberkeitsanalyse von Flüssigkeiten in der Automobilfertigung befassen. Allein von dem im Januar 2005 erschienenen VDA 19 „Prüfung der technischen Sauberkeit – Partikelverunreinigungen funktionsrelevanter Automobilteile“ wurden bis Mai 2008 1739 gedruckte Exemplare verkauft, zuzüglich der Download-Versionen, die nicht einzeln erfasst werden aber in einer ähnlichen Größenordnung wie die gedruckten Exemplare liegen /Werner 2008/. Damit ergibt sich ein Kreis von > 3000 Personen, die sich bis jetzt mit dieser Thematik befassen. Nicht jeder dieser Personen wird allerdings ein potentieller Käufer für ein neues Analyseverfahren sein, da viele Analysegeräte von mehreren Personen genutzt werden oder sich auch Personen über Analyseverfahren informieren, sie aber nicht direkt anwenden, wie z. B. Vertrieb und Einkauf oder Qualitätsbeauftragte.

Wie in Abschnitt 3.1.1 beschrieben und in Abbildung 2-3 skizziert, ist nicht allein die Bestimmung der Bauteilsauberkeit ein Anwendungsgebiet für das hier zu entwickelnde Verfahren, sondern eine ganze Reihe weiterer Analysen die teilweise in denselben Labors durchgeführt werden. Die Zahl der Anwender bzw. der Marktbedarf steigt dadurch weiter an. Ein **Bedarf von 250 - 500 Systemen** für den deutschsprachigen Markt insgesamt ist daher eine realistische bis defensive Schätzung.

Die Abschätzung des internationalen Bedarfs ist aktuell noch nicht möglich, da abzuwarten bleibt, wie sich das Thema Sauberkeitsqualität von Fluiden in der Automobilproduktion außerhalb von Deutschland und Europa, bzw. außerhalb deutscher oder europäischer Firmen entwickelt. Hier spielen sicherlich die europäischen Automobilkonzerne und deren Zulieferbetriebe momentan eine Vorreiterrolle.

Laut der bereits in Kapitel 3.1.1 zitierten Studie des Fraunhofer IPK geben nur noch 26 % der befragten Anwender von Reinigungstechnik an, das Reinigungsergebnis visuell zu prüfen. Über die Hälfte der Befragten setzen Verfahren zur Bestimmung des Partikelgehaltes ein. Die messtechnische Erfassung von filmischen Verunreinigungen – etwa die Prüfung des Benetzungsverhaltens – spielt aktuell nur eine geringe Rolle. Von den Unternehmen, die die Sauberkeit der Bauteile prüfen, wird von etwa zwei Drittel der Anwender die Prüfung nach VDA 19 durchgeführt.

3.3 Stand der Reglementierung

Für zahlreiche Branchen und Anwendungen existieren nationale und internationale Regelwerke für die gravimetrische Analyse der Sauberkeit von Flüssigkeiten (siehe Tabelle 3-2). Während die Standards der Hydraulikindustrie teilweise seit mehr als 25 Jahren in der Anwendung etabliert sind, sind die Regelwerke der Automobilindustrie zur Überwachung der Sauberkeit durch zunehmende technische Notwendigkeiten erst in den letzten 10 Jahren entwickelt worden.

Im Gegensatz zu den meisten Standards, bei denen die zu untersuchende Flüssigkeitsmenge festgelegt ist, stehen die Regelwerke zur Prüfung der Bauteilsauberkeit: VDA Band 19 und ISO 16232. Wie in Abschnitt 3.1.1 bei den Extraktionsflüssigkeiten bereits angedeutet, sind die Extraktionsprozeduren nicht festgelegt, mit denen der Partikelschmutz vom Bauteil abgereinigt wird, sondern werden im Einzelfall erarbeitet und über so genannte Abklingkurven qualifiziert. Dabei ergibt sich dann die Menge an Extraktionsflüssigkeit, die zur Prüfung eines Bauteils eingesetzt werden muss. Die Spanne der eingesetzten Flüssigkeitsmengen beginnt bei etwa zehn Millilitern bei einer Prüfung von Kleinteilen im Ultraschallbad und reicht bis in den Bereich von 50 und mehr Litern zur vollständigen Beprobung der Funktionsräume am Zylinderkurbelgehäuse eines Nutzfahrzeugs.

Für die Überwachung der Partikelsauberkeit von industriellen Reinigungsanlagen existieren bis heute keine eigenen Regelwerke. Die Auswertung von Badproben erfolgt in der Regel in Anlehnung an Standards der Hydraulik oder der Bauteilsauberkeitsanalytik, wie VDA Band 19 /Grün 2008/.

Regelwerk ***)	Testflüssigkeit	Filterporengröße	Probenmenge
ISO 4405 1991 – Determination of particulate contamination by the gravimetric method	Hydrauliköle	0,8 µm *)	100 ml *)
ISO/CD 4405 2003 Projekt gestoppt – Determination of particulate contamination by the gravimetric method	Hydrauliköle	0,8 µm *)	variabel von < 25 ml bis 1000 ml
ISO 18413 2002 – Cleanliness of parts and components (Hydraulikkomponenten)	diverse	Verweist auf ISO 4405 (0,8 µm *)	variabel
ISO 12345 2002 – Cleanliness assessment of fuel injection equipment (Diesel)	Testöl, Lösemittel	0,8 µm *)	variabel
ISO 16232 Part 6 2007 – Cleanliness of components of fluid circuits – Particle mass determination by gravimetric analysis	diverse	5 µm *)	variabel
VDA Band 19 2004 – Prüfung der Technischen Sauberkeit (Automobilteile)	diverse	bedarfsabhängig	variabel
DIN EN 12662 2008 Bestimmung der Verschmutzung von Mitteldestillaten	Dieselmotoren, leichtes Heizöl	0,8 µm	250-500 g
DIN EN 590 2004 – Anforderungen und Prüfverfahren	Dieselmotoren	liefert Grenzwert (24 mg/kg) bestimmt nach DIN EN 12662	
DIN EN 14214 2003 – Anforderungen und Prüfverfahren	Fettsäure-Methylester (FAME), Biodiesel	liefert Grenzwert (24 mg/kg) bestimmt nach DIN EN 12662 **)	
DIN EN ISO 6246 1998 – Abdampfdruckstände von leichtflüchtigen Mitteldestillaten	Ottomotoren, Flugmotoren, Flugturbinen	entfällt	50 ml
DIN EN 228 2004 – Anforderungen und Prüfverfahren	unverbleite Ottomotoren	liefert Grenzwert (5 mg/100 ml) bestimmt nach EN ISO 6246	
<p>*) andere Filterfeinheiten können bedarfsweise eingesetzt werden und müssen vermerkt werden</p> <p>**) Bis ein verbessertes Prüfverfahren vorliegt, ist EN 12662 anzuwenden. Die Präzision dieses Prüfverfahrens ist allerdings für FAME nicht ausreichend</p> <p>***) /ISO 4405 1991, ISO/CD 4405 2003, ISO 18413 2002, ISO 12345 2002, ISO 16232 Part 6 2007, VDA 2005, DIN EN 12662 2008, DIN EN 590 2004, DIN EN 14214 2003, DIN EN ISO 6246 1998, DIN EN 228 2004/</p>			

Tabelle 3-2 Zusammenstellung etablierter Regelwerke zur gravimetrischen Analyse

Zusätzlich zu den hier aufgeführten deutschen und internationalen Regelwerken gibt es zahlreiche weitere nationale Standards wie die französische NF.E.48-652:1990 (Hydraulikflüssigkeiten) oder auch Firmenstandards, in denen gravimetrische Analysen von Flüssigkeiten festgelegt sind. Dadurch werden die Parameterfenster, die von der etablierten gravimetrischen Analyse abgedeckt werden, weiter ausgedehnt. So werden z. B. aufgrund der immer feineren Rußpartikel im Gebrauchtöl von Direkteinspritzer-Dieselfahrzeugen Analysefilter mit einer mittleren Porenweite von 50 nm eingesetzt /Grossmann 2005/.

Es werden sowohl national wie auch international für einen weiten Bereich an relevanten Flüssigkeiten aus dem Betrieb oder der Fertigung von Automobilen und Hydraulikaggregaten gravimetrische Analysen eingesetzt, deren Durchführung standardisiert ist. Die standardspezifischen Parameter in den Spalten „Testflüssigkeit“, „Filterporengröße“ und „Probenmenge“ der Tabelle 3-2 werden zur Ableitung von Anforderungen an das Prüfverfahren in Kapitel 3.4 genutzt. Für die Flüssigkeiten, für deren Sauberkeitsanalyse keine expliziten Regelwerke existieren, werden etablierte Gravimetriestandards adaptiert.

Teilweise wird auch in neueren Regelwerken wie der ISO 18413 auf etablierte Standards für die gravimetrische Analyse, wie die seit 1991 gültige ISO 4405, verwiesen /ISO 4405 1991, ISO 18413 2002/. Diese Vernetzung der Regelwerke untereinander hat zur Folge, dass sich beispielsweise die Änderung bei einem Analyseverfahren für die Prüfung der Ölsauberkeit auch auf die Prüfung der Bauteilsauberkeit von Hydraulikkomponenten auswirken kann.

Fazit: Aufgrund der weiten Verbreitung der Gravimetriestandards und der langjährigen Datenbasis bei den Anwendern dieser Regelwerke muss das neu zu entwickelnde Verfahren Analyseergebnisse liefern, die zu diesen Standards kompatibel sind und deren Vergleichbarkeit mit den bisherigen gravimetrischen Ergebnissen gegeben ist.

3.4 Anforderungen an das Prüfverfahren

Aus der Sichtung der technologischen Entwicklungen und des daraus resultierenden Industriebedarfs an neuer Messtechnik für die Suspensionsanalyse und unter Berücksichtigung der dabei einzuhaltenden Regelwerke, ergeben sich folgende Anforderungen an das zu entwickelnde Prüfverfahren:

1. **Schnelle Analyse:** Um die stetig steigende Anzahl an Proben zu bewältigen und Messdaten zu erzeugen, die sich zur Qualitätslenkung zeitnah in die Fertigung rückkoppeln lassen, muss der heutige dreistufige und manuelle Prozess deutlich beschleunigt werden (**Muss-Kriterium**). Die gravimetrischen Analysen unterscheiden sich nach dem Stand der Technik je nach Partikelgehalt, Partikelgrößenverteilung und Prüfflüssigkeit sehr stark von ihrem Zeitaufwand. Das Ziel der Neuentwicklung ist es, den Analyseprozess insbesondere für die zeitintensiven Anwendungsfälle stark zu verkürzen. Es muss ein Zeitbedarf von max. 15 min für eine Analyse realisiert werden. Dies ist ein Zeitbedarf der in der Größenordnung anderer Analysen liegt, die zur Bewertung von Flüssigkeiten in

der Automobilproduktion eingesetzt werden, wie etwa die Viskositätsbestimmung oder Titrationen zur Bestimmung von Säure-, Basen- und Wassergehalt von Ölen /Grossmann 2005/.

2. **Kompatibilität zu Regelwerken:** Das neu zu entwickelnde Analyseverfahren muss sich für die Bestimmung des Feststoffgehaltes von Suspensionen eignen, wie Sie in den einzelnen in der Industrie angewendeten Regelwerken beschrieben sind. Das bedeutet, dass dieses Analyseverfahren auf die unterschiedlichen Flüssigkeitsarten, die unterschiedlichen Probenvolumina und die untere Nachweisgrenze hinsichtlich detektierbarer Partikelgröße, die bisher durch die Filterporenweite festgelegt ist, anpassbar sein muss (**Muss-Kriterium**). Somit muss das Verfahren für wässrige Medien, Alkohole und andere Kohlenwasserstoffe tauglich sein. Die untere Nachweisgrenze beginnt bei etwa 50 nm im Fall von Gebrauchtlölanalysen, kann aber auch auf 100 µm gesetzt werden im Bereich der Bauteilsauberkeitsanalysen /Rochowicz 2008c/.
3. **Vergleichbare Ergebnisse:** Da sich die gravimetrische Analyse über viele Jahre in den einzelnen Branchen und Betrieben etabliert hat, liegt teilweise sehr umfangreiches Datenmaterial vor, das für die Qualitätssicherung und -lenkung genutzt wird. Teilweise werden diese Analysen in zentralen Labors oder bei Dienstleistern durchgeführt, die eine Vielzahl von internen oder externen Kunden mit Analyseergebnissen beliefern. Bei der Umstellung auf ein neues Analyseverfahren müssen dessen Messdaten lückenlos an die vorigen Werte anschließbar sein, d. h. sie sind im Idealfall identisch oder lassen sich über einen bekannten Zusammenhang ineinander umrechnen (**Muss-Kriterium**).
4. **Hohe Nachweisempfindlichkeit** hinsichtlich Partikelmenge: Das neue Verfahren sollte in demselben Verschmutzungsbereich sensitiv sein, d. h. Kontaminationen ab 10 mg erfassen können, wie dies nach aktuellen Standards /VDA 2005b, ISO 16232-6 2007/ für gravimetrische Analysen mit etablierten 4-stelligen Waagen festgelegt ist. Dazu ist eine hohe Nachweisempfindlichkeit hinsichtlich geringer Partikelmengen notwendig (**Soll-Kriterium**).
5. Anwendungsübergreifend d.h. **universell einsetzbar:** Das zu entwickelnde Analyseverfahren sollte nicht nur prinzipbedingt für die Durchführung von Analysen mit unterschiedlicher Parametrisierung geeignet sein, wie dies in Anforderung zwei „Kompatibilität zu Regelwerken“ gefordert wird. Dies wäre auch dann gegeben, wenn unterschiedliche Analysegeräte auf Basis derselben Messtechnik für die verschiedenen Anwendungen gebaut werden müssten; z. B. ein Messgerät für hohe Volumenströme und große Flüssigkeitsmengen und eines für die Analyse von kleinen Mengen. Um den Investitions- und Bedienungsaufwand für die betroffenen Anwender so gering wie möglich zu halten, sollte das neue Analysegerät universell einsetzbar sein, d. h. mit nur geringem Aufwand an die verschiedensten Anwendungsfälle angepasst werden können (**Soll-Kriterium**). Die bisherigen gravimetrischen Analysen nach Stand der Technik werden ebenfalls mit denselben

Gerätschaften durchgeführt. Die Anpassung an die Prüfaufgabe erfolgt im Wesentlichen über die Wahl des Filters oder die Größe der Nutsche. Vakuumpumpe, Ofen oder Waage sind universell einsetzbar.

6. **Kompakt:** Betreibt man den Aufwand für die Neuentwicklung eines Analyseverfahrens, ist es sinnvoll, dessen gerätetechnische Umsetzung platz sparender zu gestalten, als die bisherige Messtechnik. Dies gilt insbesondere dann, wenn es sich wie im Fall der gravimetrischen Analyse um ein Verfahren handelt, das nach Stand der Technik auf drei einzelne Gerätschaften (Filtration, Ofen, Waage) zurückgreifen muss. Im Idealfall lässt sich das neue Verfahren so kompakt aufbauen, dass es sich in Form eines Sensors nicht nur für Laboranalysen (offline oder online) eignet, sondern direkt in der Produktion in Anlagen oder Systeme integriert werden kann, die dann inline ohne Probenahme überwacht werden können (**Kann-Kriterium**).

Insbesondere aus den Anforderungen 2, 4 und 5 ergibt sich das folgende Parameterfeld in denen das zu entwickelnde Analyseverfahren einsetzbar sein muss (siehe Tabelle 3-3).

Flüssigkeiten	Untere Nachweisgrenze für die Partikelgröße	Probenvolumen	Gravimetrischer Messbereich
Wässrig, Emulsionen, Kohlenwasserstoffe (Aliphate, Alkohole, ...)	> 50 nm für Ölanalysen bis > 100 µm für Bauteilsauberkeitsanalysen	Wenige Milliliter bis mehrere Liter	Ab 10 mg

Tabelle 3-3 Parameterfeld in dem ein neues Verfahren zur Feststoffbestimmung in Flüssigkeiten einsetzbar sein muss

Übergeordnete Anforderungen für ein Prüfverfahren in der Automobilindustrie

Um den notwendigen **Sicherheitsanforderungen** gerecht zu werden, ist neben der Einhaltung der Richtlinien für Messgeräte oder der Prüfung der elektromagnetischen Verträglichkeit im speziellen darauf zu achten, dass bei der Analyse von brennbaren Flüssigkeiten weitere Gefahren etwa durch die Bildung explosiver Gemische ausgeschlossen sind.

Da das zu entwickelnde Analyseverfahren in der Qualitätssicherung der Automobilindustrie eingesetzt werden soll, muss es entsprechenden Fähigkeitsanforderungen genügen, die in VDA Band 5 **Prüfprozesseignung** /VDA 2003/ beschrieben sind. Hierbei sind insbesondere die Prüfmittelverwendbarkeit und die Prüfprozesseignung zu beurteilen. Da im Rahmen dieser Arbeit das Prüfmittel (das Analysegerät) in Form eines Funktionsmodells realisiert wird, kann die für ein evtl. späteres Serienprodukt erreichbare Prüfprozesseignung, insbesondere im Bereich der erweiterten Messunsicherheit, nur tendenziell eruiert werden. Ziel dieser Arbeit ist es unter anderem, durch Tests zu Auflösung und Wiederholbarkeit abzuschätzen, ob das zu entwickelnde Verfahren in den Bereich der Messunsicherheit der etablierten gravimetrischen Analyse kommen kann.

4 Stand der Technik

Zur Bestimmung des Feststoff- bzw. Partikelgehalts von Flüssigkeiten haben sich je nach Fragestellung, Partikelgröße bzw. -menge und Anwenderbranche sehr unterschiedliche Messverfahren etabliert. Sie unterscheiden sich stark in Aufwand, Aussagekraft, der Durchführung der Analysen und im Preis der Geräte. Eine erste grobe Aufteilung kann durch die Unterscheidung in **direkte** und **indirekte Messverfahren** erfolgen /Rochowicz 2008a/. Danach sind direkte Analyseverfahren Messtechniken, die die zu erfassenden Partikel oder Feststoffmengen direkt in der Analyseflüssigkeit detektieren können. Bei den indirekten Verfahren erfolgt die eigentliche Analyse erst nach einem Separationsschritt, bei dem die Feststoffpartikel von der Flüssigkeit getrennt werden.

4.1 Indirekte Messverfahren zur Bestimmung von Partikeln in Flüssigkeiten

4.1.1 Parallelisierung und Automatisierung der gravimetrischen Analyse

Wie in Kapitel 2.2 beschrieben, setzt sich der Standardanalyseablauf für eine gravimetrische Rückstandsbestimmung, wie er in zahlreichen Branchen verbreitet und in den dazugehörigen Regelwerken festgelegt ist, aus drei Einzelschritten zusammen:

- Der Abscheidung der Feststoffe aus der Suspension über **Vakuumfiltration** auf einer zuvor gewogenen Filtermembran
- Der **Trocknung** des Filters im **Ofen** (mit Abkühlung im Exsikkator, um die Aufnahme von Luftfeuchtigkeit beim Abkühlen zu vermeiden)
- Dem **Wiegen** des Analysefilters auf einer Laborwaage (das Rückstandsgewicht ergibt sich nach Subtraktion des Gewichts des Leerfilters)

Eine direkte Beschleunigung der Vakuumfiltration ist nicht möglich, da hier maximal 1 bar Druckdifferenz als treibendes Potential für die Filtration zur Verfügung stehen (siehe Darcy Gleichung in Abb. 2-5). Die Druckfiltration mit höherem Differenzdruck wird in der Laborpraxis bei der gravimetrischen Feststoffbestimmung selten eingesetzt, da der manuelle Aufwand beim Zusammenbau der Filtrationseinrichtung und beim Nachspülen wesentlich höher ist, als bei der Vakuumfiltration. Der Trocknungsprozess lässt sich durch die Erhöhung des Energieeintrags nur soweit steigern, dass es zu keiner thermischen Schädigung des Filtrationsgutes oder des Analysefilters kommt. Das Wiegen des Filters auf der Analysewaage erfolgt in wenigen Sekunden. Bestimmend für den tatsächlichen Zeitbedarf für die Wägung ist die manuelle Handhabung des Filters und die Bedienung der Waage.

Um bei erhöhtem Probenaufkommen zu durchschnittlich kürzeren Analysezeiten zu kommen, werden mehrere **Vakuumfiltrationen parallel** durchgeführt. Spezielle Filtrati-

onseinheiten dafür sind im Laborzubehörhandel erhältlich. Ebenso kann der Trocknungsprozess durch Parallelisierung beschleunigt werden.

Die **Automatisierung** als Lösung zur Beherrschung des steigenden Probenaufkommens für die gravimetrische Analyse ist mit einem entscheidenden Nachteil behaftet, was hier am Beispiel einer Anlage für die automatisierte Analyse von Gebrauchttölen aufgezeigt wird: Es müssen eigene Filterkartuschen angefertigt werden, die sowohl von der Probengröße (Volumen der untersuchten Suspension) als auch von der eingesetzten Analysemembran genau auf die Analyseaufgabe abgestimmt sind. Dies sind Sonderanfertigungen, die die Herstellung eines eigenen Spritzgusswerkzeugs für die Filterkartuschen erfordern, in die dann spezielle Analysemembranen verbaut werden. Erst bei Routineanalysen, die in sehr hoher Stückzahl über Jahre durchgeführt werden und die keinerlei Flexibilität erfordern, können die damit verbundenen hohen Kosten amortisiert werden.

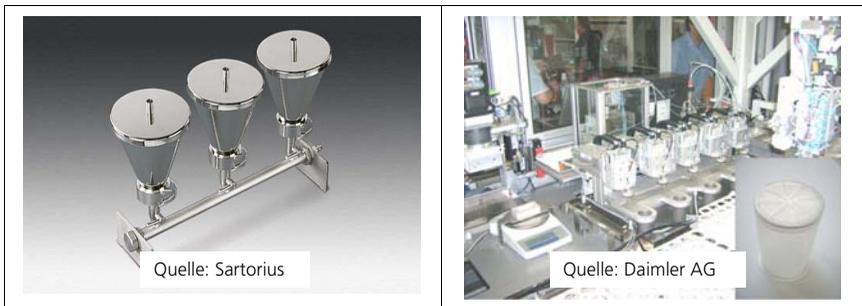


Abbildung 4-1 Parallelisierung (links) und Automatisierung (rechts) der Analysefiltration

Ein Beispiel für eine solches, hoch spezialisiertes System, ist eine automatisierte Laboranlage bei der Fa. Daimler in Stuttgart, die für die Analyse von Gebrauchttölen eingesetzt wird und auf 12.000 Proben pro Jahr ausgelegt ist (siehe Abb. 4-1). Das Druckfiltrationsmodul, die Trocknungseinheit (Vakuum und Temperatur) und die Filterkartuschen sind Sonderanfertigungen, die nach den Anforderungen der gravimetrischen Feststoffbestimmung in Gebrauchttölen und der zugehörigen Werksnorm ausgelegt wurden. Ebenso wird ein spezielles Lösemittel zur Verdünnung der Ölproben eingesetzt, das auf das Quellverhalten des Kunststoffes der Filterkartuschen abgestimmt ist /Grossmann 2005/.

4.1.2 Mikroskopische Analyse von Filtermembranen

Eine weitere, in vielen Branchen eingesetzte Methode zur Charakterisierung von Feststoffpartikeln in Flüssigkeiten, ist die mikroskopische Analyse. Dabei werden die zu analysierenden Partikel wie bei der gravimetrischen Analyse, zunächst über eine Vakuumfiltration auf einem Analysefilter abgeschieden. Anschließend erfolgt die mikroskopische Analyse durch Auszählen und Vermessen der Partikel. Dies kann je nach Fragestellung, Partikelgrößen und Branche manuell oder vollautomatisiert erfolgen /ISO 4407 2002, ISO 16232-7 2007/. Es werden sowohl lichtoptische Mikroskope als auch Rasterelektronen-

mikroskope eingesetzt. In manchen Fällen schließt sich an die Zählung und Vermessung noch eine weitere Analyse zur Materialcharakterisierung durch energiedispersive Röntgenanalyse (EDX) oder Raman-Spektroskopie an. Um eine korrekte mikroskopische Auswertung zu ermöglichen, müssen die Partikel einzeln, ohne Überlappung auf der Filtermembran vorliegen. Bei der gravimetrischen Analyse ist dies nicht erforderlich, hier können die Partikel wesentlich dichter oder auch übereinander liegen, wie beispielsweise in einem Filterkuchen /Ernst 2008/.

Sowohl in den Regelwerken der Hydraulikindustrie als auch der Automobilindustrie ist das mikroskopische Verfahren alternativ oder in Ergänzung zur gravimetrischen Analyse vorgesehen. Ein Vergleich der beiden Analysewerte oder gar eine Umrechnung ist nicht möglich.

4.1.3 Differenzdruckmessung an Analysesieben

Bei dieser Methode wird der Flüssigkeitsstrom des zu untersuchenden Mediums über ein bzw. mehrere Messsiebe geführt. Sind in der Flüssigkeit Partikel enthalten, die größer als die Maschenweite des Siebs sind, werden diese zurückgehalten und verblocken somit die Poren des Siebs. Diese Verblockung ist damit ein Maß für die Partikelbelastung der Flüssigkeit. Sie wird über den Druckverlust bestimmt, der sich bei konstantem Volumenstrom über dem Sieb einstellt oder durch die Abnahme des Volumenstroms bei konstantem Eingangsdruck. Nach der Messung werden die Siebe durch Rückspülen regeneriert und können unmittelbar anschließend für die nächsten Messungen verwendet werden. Diese Systeme werden nicht als Partikelzähler für die Detektion und Vermessung von Einzelpartikeln eingesetzt, sondern als Trendmonitore /Defren 2002/.

Ein großer Vorteil dieser Systeme liegt in ihrer Unempfindlichkeit gegenüber Luftblasen oder Flüssigkeitströpfchen in separater Phase (z. B. Wassertröpfchen in Öl). Im Gegensatz zu den meisten optischen Systemen kann auch in dunklen oder trüben Flüssigkeiten gemessen werden.

4.1.4 Optische Bewertung von Analysesieben

Das Messprinzip beruht auf der kontinuierlichen Beobachtung eines im Medienstrom befindlichen Analysesiebes mit einer Kamera. Die Maschenweite des Analysesiebes wird dabei so eng gewählt, dass die als kritisch eingestuft Partikelgrößen sicher zurückgehalten werden, aber so weit, dass die Verblockung des Siebes durch unkritischen Pigmentschmutz vermieden wird. Mit einer digitalen Bildauswertung können die abgeschiedenen Partikel genau vermessen werden, z. B. hinsichtlich Länge, Breite oder weiterer morphologischer Kriterien. Auch dieses System lässt sich durch Rückspülen regenerieren. Damit steht das System bis auf die kurzen Rückspülzyklen ständig für Messaufgaben zur Verfügung. Über eine Öffnungsmimik ist es sehr einfach und schnell möglich, das Analysesieb zu entnehmen, etwa dann, wenn es gewünscht ist, die abgeschiedenen Partikel weiter zu analysieren. So kann das System die Partikelbelastung z. B. im Spülbad einer Reinigungsanlage überwachen und beim Überschreiten einer bestimmten Partikeldimension einen Alarm auslösen. Ein weiteres Anwendungsgebiet dieses Sensors

ist die schnelle Bauteilsauberkeitsanalyse. Dabei werden die zu prüfenden Bauteile gezielt nachgereinigt und die mit Partikel behaftete Analyseflüssigkeit direkt durch den Sensor geleitet und analysiert. Der Umweg über Filtration in einer Vakuummutsche und die anschließende Ofentrocknung der Analysemembran entfällt /Rochowicz 2006a/.

Die beiden zuletzt beschriebenen Verfahren sind Sonderfälle der indirekten Verfahren. Die Sensoren, die hier zur Partikelmessung genutzt werden, werden hier direkt in den zu charakterisierenden Medienstrom, z. B. die Spülmedienleitung einer Reinigungsanlage oder den Rücklauf einer Bypassfiltration eingebaut. Die eigentliche Messung erfolgt allerdings erst nach Abscheidung der Partikel auf einem Analysesieb und damit indirekt. Beide Systeme eignen sich nur für die Partikelanalyse von größeren Partikeln ($>> 5 \mu\text{m}$). Für die Abscheidung von Pigmentschmutz im Mikrometerbereich oder Nanopartikeln müssten die Siebe so fein werden, dass der Strömungswiderstand für eine schnelle inline-Messung zu groß wird. Weiterhin würden die Siebe durch die Aufnahme der Feinstpartikel sehr schnell verblocken.

4.2 Direkte Messverfahren zur Bestimmung von Partikeln in Flüssigkeiten

4.2.1 Erfassung von Einzelpartikeln

Hierbei werden Effekte ausgenutzt, die auf der Anwesenheit eines einzelnen Partikels in einer Messzelle beruhen und deren Signalthöhe von der Größe des Partikels abhängig ist. Über die Vermessung einer größeren Anzahl von Einzelpartikel in einer strömenden Flüssigkeit gelangt man zu einer Partikelgrößenverteilung bezogen auf ein Flüssigkeitsvolumen.

4.2.1.1 Extinktionspartikelzähler

Die zu analysierende, Partikel beladene Flüssigkeit wird durch eine Messzelle geleitet, die eine Lichtquelle und einen von ihr ständig beleuchteten Detektor enthält. Gelangt ein Partikel in die Messzelle, kommt es zu einer partiellen Abschattung (Extinktion) des Detektors (z. B. eine Photodiode). Dies erzeugt einen Spannungsabfall am Detektor, der proportional zur Größe der abschattenden Fläche des Partikels ist. Die Partikelgröße, die dann von den Messgeräten ausgegeben wird, ergibt sich aus dem Durchmesser eines flächengleichen Kreises (Äquivalentdurchmesser). Dies kann bei nicht kugelförmigen Partikeln zu erheblichen Abweichungen von der tatsächlichen Größe führen, die meist als maximale Länge definiert ist /VDA 2005/. Der messbare Partikelgrößenbereich ist nach unten hin beugungsbegrenzt. D. h. es lassen sich nur Partikel messen, die einen scharfen Schattenwurf auf den Detektor projizieren und damit deutlich größer als die Wellenlänge des beleuchtenden Lichtes sind. Es sind Systeme für Partikelgrößen im Bereich zwischen 2 und $300 \mu\text{m}$ erhältlich. Die obere Messgrenze ergibt sich dabei weniger aus messtechnischen Limitierungen, sondern aus der Größe der Messzelle und vor allem aus der Tendenz großer Partikeln in den Zuleitungen zu sedimentieren und nicht bis in die Messzelle zu gelangen. Eine weitere Einschränkung für diese Partikelzähler ist ihre Tauglichkeit für

ausschließlich klare, homogene Flüssigkeiten. Sobald sich z. B. Flüssigkeitströpfchen in separater Phase in der zu vermessenden Flüssigkeit befinden, etwa Öltröpfchen in Wasser, werden diese als Partikel detektiert und verfälschen das Messergebnis. Ebenso verhält es sich mit Luftblasen in der Flüssigkeit. Eine weitere Fehlerquelle entsteht, wenn sich zwei oder mehr Partikel gleichzeitig in der Messzelle befinden (Koinzidenz). Diese können dann nicht mehr einzeln aufgelöst werden und ihre Flächen addieren sich zu einem Partikel.

Zur Kalibrierung dieser Systeme werden Normstäube eingesetzt, deren Partikelgrößenverteilung sehr genau bekannt ist (FTD bzw. MTD). Große Verbreitung haben diese Partikelzähler z. B. bei der Beurteilung der Verschmutzung von Hydraulikölen durch Abrieb.

4.2.1.2 Streulichtpartikelzähler

Zur Analyse von Partikeln, deren Größe ungefähr im Bereich der Wellenlänge des sichtbaren Lichts liegen, werden Streulichtpartikelzähler eingesetzt. Unter Streulicht versteht man hierbei die Überlagerung der Anteile aus Beugung, Brechung und Reflexion, die sich nach der Mie-Theorie berechnen lässt. Im Gegensatz zu den Extinktionspartikelzählern sind hier Lichtquelle (meist ein Laser) und Detektor nicht gegenüberliegend angeordnet, sondern in einem von 180° abweichenden Winkel. D. h. solange sich kein Partikel im Lichtstrahl befindet, ist der Detektor unbeleuchtet. Tritt nun ein Partikel in die Messzelle und den Laserstrahl, wird das Licht in verschiedene Raumrichtungen gestreut. Das Streulicht wird vom Detektor erfasst und in ein Signal umgewandelt, das mit der Partikelgröße korreliert. Zur Kalibrierung dieser Partikelzähler werden ideal runde Polystyrolpartikel (Latex) verwendet, die in sehr engen Größenfraktionen (monodispers) hergestellt werden können. Da in das Streulichtverhalten eines Partikels nicht nur seine Größe und Form einget, sondern auch die optischen Eigenschaften des Partikelmaterials und seiner Oberfläche (Brechungsindex, Rauigkeit, ...), kann es bei der Vermessung „realer“ Partikel zu erheblichen Abweichungen, verglichen mit den Latex-Größen, kommen. Streulichtpartikelzähler für Flüssigkeiten werden für Partikelgrößen zwischen $0,03$ und $15 \mu\text{m}$ angeboten. Eine große Verbreitung haben diese Messgeräte bei der Überwachung von Reinstmedien, wie z. B. DI-Wasser oder Prozesschemikalien in der Halbleiterindustrie.

Die Einschränkungen hinsichtlich klaren, homogenen Flüssigkeiten, Luftblasen oder Koinzidenzen gelten hier ebenso wie bei den Extinktionspartikelzählern.

4.2.1.3 Coulter-Counter

Zur Messung nach dem Coulter-Prinzip müssen die zu vermessenden Partikel in einem Elektrolyt suspendiert vorliegen. Die Messzelle besteht aus einer Engstelle im Suspensionsstrom, die durch zwei gegenüberliegende Elektroden gebildet werden. Zwischen diesen Elektroden fließt ein Strom. Gelangt nun ein Partikel in die Messzelle, wird Elektrolyt verdrängt, was zu einer Reduzierung des Elektrodenstroms führt. Diese Abnahme des Stroms bzw. die Zunahme der Impedanz der Messzelle ist proportional zum Volumen und damit zur Größe des Partikels. Bei Kenntnis der Partikeldichte kann somit auch die Masse der Partikel ermittelt werden. Im Gegensatz zu den optischen Partikelzählern misst dieses

Verfahren unabhängig von Form, Farbe oder Brechungsindex der Partikel deren reales Volumen /ISO 13319 2007/. Geräte, die nach diesem Messprinzip arbeiten, gibt es für den Partikelgrößenbereich zwischen 0,4 und ca. 1200 µm. Besonders bei der Zählung von Zellen, wie etwa Bakterien oder Blutzellen, haben sich diese Systeme etabliert.

Aufgrund der kleinen Volumenströme (ml/min) und der Beschränkung auf Elektrolyte sind diese Geräte nicht universell einsetzbar.

4.2.1.4 Bildverarbeitung an suspendierten Partikeln

Der Einsatz von Kameratechnik und Bildverarbeitung bei der Partikelgrößenbestimmung ist nicht auf die indirekte Messung nach Abscheidung auf einem Analysefilter oder Sieb (siehe Abschnitt 4.1.2 und 4.1.4) beschränkt. Bei geeigneter Auslegung der Messzelle (Kamerafokus und Tiefenschärfe) können Partikel direkt in einer strömenden (klaren) Flüssigkeit detektiert und vermessen werden. Durch die Beschränkung auf lichteoptische Systeme, deren Auflösung an die Wellenlänge des beleuchtenden Lichtes gebunden ist, können Partikel erst ab einer Größe von ca. 0,8 µm abgebildet und detektiert werden. Die obere Messgrenze von 300 µm ist hingegen konstruktionsbedingt. Ein großer Vorteil aller bildgebenden Verfahren ist die Möglichkeit, die abgebildeten Partikel hinsichtlich weiterer Parameter – nicht nur der Größe – auszuwerten. Gerade bei der Analyse von Schleifmitteln, Keramik- oder Arzneimittelpulvern für die Tablettenherstellung bringen Daten zur Form der Partikel, die automatisiert erfasst werden können, eine wichtige Aussage über die Qualität der Pulver oder die Stabilität des Produktionsprozesses.

4.2.2 Erfassung von Partikelkollektiven

Die im Folgenden beschriebenen Verfahren beruhen auf der Messung von Effekten, die nicht durch einen einzelnen Partikel hervorgerufen werden, sondern durch das Zusammenspiel einer großen Anzahl von Teilchen. Die entsprechenden Messgeräte liefern als Ergebnis in der Regel eine relative Partikelgrößenverteilung unabhängig von der vermessenen Flüssigkeitsmenge oder eine größenunabhängige Konzentration.

4.2.2.1 Trübungsmessung

Ungelöste Feststoffe in Flüssigkeit, wie z. B. Algen, Schlamm, Mikroben oder andere Partikel, absorbieren und streuen durchfallendes Licht. Mit zunehmender Partikelzahl nimmt der Trübungsgrad, auch für das menschliche Auge sichtbar, zu. Für die Messung kommen zwei unterschiedliche Verfahren zum Einsatz. Bei hohen Konzentrationen wird das die Flüssigkeit geradlinig durchscheinende Licht gemessen. Bei der Erfassung geringer Konzentrationen wird dagegen überwiegend die Messung des Streulichtes unter 90° eingesetzt. Messgeräte, die nach diesem Prinzip arbeiten, werden auch als Nephelometer bezeichnet. Für die Beurteilung der Wasserqualität wird nach DIN EN ISO 7027 eine Infrarot-Lichtquelle mit 860 nm eingesetzt, nach US EPA (Umweltbehörde) hingegen eine Wolfram-Breitbandlichtquelle (Weißlicht) für *Standard Methods for Examination of Water and Wastewater*. Kalibriert werden die Geräte mit dem als Trübungsstandardflüssigkeit eingesetzten Formazin.

Einen etwas anderen Anwendungsbereich haben die so genannten Photometer. Auch sie werden zur Konzentrationsmessung in Flüssigkeiten eingesetzt. Allerdings werden mit diesen Geräten nicht Konzentrationen von unlöslichen Partikeln/Feststoffen bestimmt, sondern von löslichen Substanzen. Dazu wird der nachzuweisende Stoff von Reagenzien oder Testsätzen zu einem messbaren Farbstoff umgesetzt. Die Färbung ergibt sich aus der Absorption bestimmter Lichtwellenlängen des weißen Lichts. Gemessen wird bei der Wellenlänge mit der größten Absorption. Der jeweilige Grad der Absorption ist ein Maß für die Konzentration der nachzuweisenden Substanz.

Für die Überwachung von Reinigungsanlagen wird ein Sensorprinzip verwendet, bei dem ebenfalls das direkt durchscheinende Licht einer weißen Lichtquelle ausgewertet wird. Als Detektor dient hier eine Kamera, deren Farbsignal ausgewertet wird. Sowohl eine zunehmende Trübung durch filtergängigen Pigmentschmutz als auch eine Farbänderung durch eingeschleppte Öle lassen sich mit diesem System zeitaufgelöst detektieren und können zur Beurteilung der Badqualität oder zur Bestimmung des Badwechselzeitpunktes verwendet werden. Eine lokal aufgelöste Auswertung oder Partikelmessung über die Pixelinformation der Kamera wird nicht durchgeführt /BvL 2007/.

4.2.2.2 Statische Lichtstreuung

Bei Messgeräten, die nach diesem Messprinzip arbeiten, wird in einer Durchlichtanordnung das durch die Partikel gestreute Licht in einem großen Winkelbereich (z. B. 0° bis 160°) aufgefangen. In der Winkelabhängigkeit des gestreuten Lichts liegt die Information, die nach Mie oder Fraunhofer in eine Partikelgrößenverteilung umgerechnet wird. Damit ist es möglich, in einer einzigen Analyse einen Partikelgrößenbereich von $0,01 \mu\text{m}$ bis etwa 3 mm zu erfassen. Dieses Verfahren kommt aufgrund der kurzen Messzeiten ($< 1 \text{ min}$) und des großen Messbereichs (3 Dekaden der Partikelgröße) in vielen Laboren der unterschiedlichsten Branchen zu Einsatz, ist aber auf niedrige Partikelkonzentrationen oder stark verdünnte Proben limitiert /PARTICLE METRIX 2004/.

4.2.2.3 Dynamische Lichtstreuung

Bei der dynamischen Lichtstreuung kommt zusätzlich zur statischen ein weiterer Effekt hinzu, der stark von der Größe der streuenden Teilchen abhängig ist: Die Brown'sche Bewegung. Bei gleicher Temperatur bewegen sich die Teilchen umso schneller, je kleiner sie sind. Durch diese Brown'sche Bewegung kommt es zu Fluktuationen im Streulichtsignal. Durch die Auswertung dieser Signale über eine Fourier-Transformation oder durch Photonenkorrelation erhält man als Messwert eine Partikelgrößenverteilung. Mit dieser Methode lassen sich Partikelgrößenverteilungen in einem Bereich zwischen $0,3 \text{ nm}$ und $6 \mu\text{m}$ ermitteln. Die Erfassung der dynamischen Lichtstreuung ist nicht nur auf Durchlichtanordnungen begrenzt, die eine transparente Flüssigkeitsprobe erfordern, sondern es gibt auch Systeme, die in Rückstreuung (180° zur beleuchtenden Lichtquelle) an sehr konzentrierten und undurchsichtigen Proben messen können /PARTICLE METRIX 2004/.

4.2.2.4 Infrarotspektroskopie

Die IR-Spektroskopie ist ein physikalisches Analyseverfahren, das zur quantitativen Bestimmung von bekannten Substanzen, deren Identifikation anhand eines Referenzspektrums oder zur Strukturaufklärung unbekannter Substanzen genutzt wird. Die Bestrahlung von Molekülen mit elektromagnetischen Wellen des Infrarot-Bereichs führt dazu, dass Bindungen zur Schwingung angeregt werden. Dies führt gleichzeitig zu Energieabsorption. Anhand von charakteristischen Frequenzen des Infrarot-Lichts, die nötig sind, um bestimmte Teile von Molekülen zur Schwingung anzuregen, können diese identifiziert werden. Bei den meisten Anwendungen zur Konzentrationsbestimmung in Flüssigkeiten kommen FTIR – Fourier-Transformations-Infrarot-Spektrometer zum Einsatz, da sie kürzere Messzeiten bei gleichzeitig besserem Signal-Rausch-Verhältnis bieten.

Bei der Begutachtung von Gebrauchttölen beispielsweise gehört die Infrarot-Spektroskopie zur den Standardanalysen. Durch den Vergleich der Spektren von Frischöl und Gebrauchttöl liefert die IR-Spektroskopie Aussagen über Öloxidation, Nitration und Sulfation. Der Gehalt an Ruß, Kraftstoff oder Wasser kann ermittelt werden. Ebenso kann Glykol aus dem Kühlwasser als Fremdstoff im Öl nachgewiesen werden. Die Infrarot-spektroskopie ist somit sowohl für die Konzentrationsbestimmung von gelösten als auch ungelösten Substanzen geeignet /Wearcheck 2000/.

4.2.2.5 Ultraschallextinktion

Als primäre Messinformation nutzt diese Technologie die frequenzabhängige Ultraschall-extinktion, aus der sich die Dimension und Größenverteilung von Partikeln in Suspensionen bestimmen lässt. In der Messzelle dient ein piezoelektrischer Ultraschallwandler, der von einem Hochfrequenzgenerator angesteuert wird, als Signalgeber. Die erzeugten Ultraschallwellen werden in die Suspension eingekoppelt und treten dort mit den Partikeln in Wechselwirkung. Die Art der Wechselwirkung ist vom Verhältnis der Partikelgröße zur Ultraschallwellenlänge abhängig und führt zu einer frequenzabhängigen Schwächung des Schallsignals, das auf der gegenüberliegenden Seite der Messzelle ebenfalls mit einem Ultraschallwandler empfangen wird. Die Ultraschallextinktion wird dann aus dem Verhältnis der Signalamplituden auf der Empfänger- und Senderseite berechnet. Da die Ultraschallextinktion, die als Messinformation genutzt wird, materialabhängig ist, müssen die Messgeräte für jedes Material kalibriert werden /Geers 2007/.

Ein großer Vorteil dieser Methode gegenüber den meisten optischen Verfahren liegt darin, dass auch Proben aus konzentrierten Suspensionen für die Messung nicht verdünnt werden müssen. Damit können auf dieser Basis Sensoren aufgebaut werden, die eine in-line Messung der Partikelgrößenverteilung in verfahrenstechnischen Produktionsanlagen ermöglichen.

4.3 Bewertung der Messverfahren zur Bestimmung des Partikelgehalts von Suspensionen

In Tabelle 4-1 werden die nach Stand der Technik ermittelten Analyseverfahren an den in Kapitel 3.4 abgeleiteten Anforderungen gespiegelt. Die Anforderung „Einhaltung aller notwendigen Sicherheitsstandards“ ist in dieser Gegenüberstellung nicht als Kriterium verwendet, da es nicht geeignet ist, die prinzipielle Tauglichkeit der Verfahren zu bewerten. Dieses Kriterium kommt bei der Umsetzung des Versuchsaufbaus in Kapitel 5 zum Tragen.

Bewertung: Es gibt eine ganze Reihe von Messverfahren und kompakten Sensoriken, die zur schnellen Messung von Kontaminationspartikeln in Flüssigkeiten eingesetzt werden können. Einige Systeme unterliegen der Einschränkung, dass sie nur für sehr niedrig konzentrierte Suspensionen einsetzbar sind bzw. eine starke Verdünnung der Probe notwendig ist (z. B. die Einzelpartikelzähler). Abgesehen von der Parallelisierung der Vakuumfiltration und der Automatisierung der gesamten gravimetrischen Analyse ist keines der Systeme zu den etablierten Regelwerken bzw. den konventionell gravimetrischen Messergebnissen kompatibel. Nachteil dieser Verfahren ist der hohe personelle oder geräte-technische Aufwand sowie die fehlende Flexibilität.

Fazit: Keines dieser Verfahren bietet ausreichend Potential, um als Entwicklungsgrundlage für ein neues, schnelles und regelwerkcompatibles Verfahren zur gravimetrischen Kontaminationsbestimmung in Suspensionen zu dienen. Nur die Verfahren, die auf einer abgewandelten, klassischen Gravimetrie beruhen (Parallelisierung und Automatisierung), erfüllen alle drei in Kapitel 3.4 abgeleiteten Muss-Kriterien. Aus diesem Grund wird in der weiteren Bewertung in Kapitel 4.4 die klassische dreistufige gravimetrische Analyse als Basis für weitere Überlegungen herangezogen.

Anforderung	schnellere Analyse	kompatibel zu Regelwerken	vergleichbare Ergebnisse	hohe Empfindlichkeit	universell einsetzbar	kompakt
Kriterium	muss	muss	muss	soll	soll	kann
Parallelisierung etablierte Gravi-metrie	0	+	+	0	+	-
Automatisierung	+	+	+	0	-	-
Mikroskopie an Filtermembranen	-	-	-	+	+	-
Differenzdruck-messung	+	-	-	0	0	+
optische Siebver-blockung	+	-	-	+	0	+
Extinktions-partikelzähler	0	-	-	+	0	+
Streulicht-partikelzähler	0	-	-	+	0	+
Coulter Counter	0	-	-	+	0	+
Bildverarbeitung in Suspensionen	+	-	-	+	0	+
Trübungsmessung	+	-	0 *)	0	0	+
statische Licht-streuung	+	-	0 *)	0	0	+
dynamische Licht-streuung	+	-	0 *)	0	+	+
IR-Spektroskopie	+	-	0 *)	0	+	+
Ultraschall-extinktion	+	-	0 *)	0	+	+
<p>+ erfüllt, 0 bedingt erfüllt, - nicht erfüllt</p> <p>*) Bei Kenntnis der Stoffparameter der Partikel in der Suspension ist es in manchen Fällen möglich eine Korrelation zu den gravimetrisch ermittelten Werten herzustellen (z. B. bei Rußgehalt in Motorölen)</p>						

Tabelle 4-1 Bewertung der verfügbaren Verfahren bezüglich der abgeleiteten Anforderungen

4.4 Alternative Einzelprozessschritte zur gravimetrischen Analyse des Feststoffgehalts von Suspensionen

In Kapitel 4.1 - 4.3 ist es nicht gelungen, aus den Messtechniken zur Bestimmung von Partikeln bzw. Feststoffgehalt von Flüssigkeiten eine Entwicklungsgrundlage für ein geeignetes neues Verfahren zu ermitteln, das den abgeleiteten Anforderungen gerecht wird. Im Folgenden werden nun verfahrenstechnische Alternativen analysiert, die sich für die einzelnen Prozessschritte der gravimetrischen Analyse bieten, und die zu einer Beschleunigung der Gesamtanalyse beitragen können. Das etablierte Verfahren zur gravimetrischen Analyse von Suspensionen besteht aus den drei Schritten Vakuumfiltration, Ofentrocknung und Wiegen, also verfahrenstechnisch betrachtet aus:

1. Separation (Fest-Flüssigtrennung)
2. Trocknung
3. Analyse (Massenbestimmung)

In der mechanischen und thermischen Verfahrenstechnik gibt es eine ganze Reihe alternativer Separationstechniken für die Fest-Flüssigtrennung /Hemming 1991/ sowie die Trocknung der Feststoffrückstände, wie sie in Tabelle 4-2 aufgeführt sind. Auch für den dritten Schritt der gravimetrischen Analyse – die Massenbestimmung – ist das Wiegen, bei dem die Eigenschaft „schwere Masse“ (Kraft die die Erdanziehung auf die Masse ausübt) ausgenutzt wird, nicht die einzige Variante. Es besteht ebenfalls die Möglichkeit, die Eigenschaft „träge Masse“ zu nutzen. In diesem Fall wird die Masse beschleunigt und setzt dabei der Beschleunigung eine Trägheitskraft entgegen. Befindet sich die Masse z. B. auf einer Kreisbahn, so erfolgt die Beschleunigung in Richtung Drehachse und die entsprechende massenproportionale Kraft ist die Zentripetalkraft. So ist es beispielsweise in der Schwerelosigkeit des Weltraums möglich, eine Massenbestimmung (Wägung) durchzuführen /Solberg 1999/.

In einem ersten Bewertungsschritt der einzelnen Alternativen in Tabelle 4-2 Spalte 3 hinsichtlich der Muss-Anforderung „schnelle Analyse“ ergeben sich im Bereich der Separationstechniken große Vorteile für die Druck- und für die Zentrifugalfiltration (hoher Differenzdruck über der Filtermembran) und im Bereich der Trocknung für die schnell entfeuchtende Schleudertrocknung. Nimmt man in einem zweiten Bewertungsschritt das Kriterium „kompakt“ mit in die Analyse auf, ergibt sich zwangsläufig ein großes Potenzial für alle Prozessschrittalternativen, die sich in einem rotierenden System durchführen lassen, d. h. für die

1. Die Zentrifugalfiltration
2. Die Schleudertrocknung
3. Die Massebestimmung auf einer Kreisbahn.

Damit lässt sich ein Analysesystem konzipieren, bei dem alle drei Einzelprozessschritte in ein und demselben rotierenden System integriert sind.

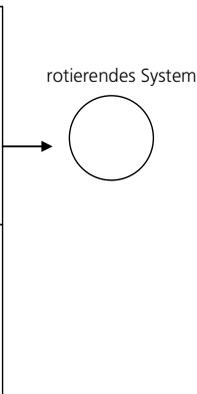
Prozessschritt	bisherige Ausprägung	Alternativen	Entwicklungsgrundlage
Separation	Vakuumfiltration	Sedimentation Flotation Eindampfen Druckfiltration Zentrifugalfiltration Weitere ...	
Trocknung	Ofentrocknung (konvektiv)	Kontaktrocknung Strahlungstrocknung (IR) Mikrowellentrocknung Verdunstung Schleudertrocknung Weitere ...	
Analyse Massenbestimmung	Massenbestimmung (Gewichtskraft)	Massenbestimmung (Beschleunigung) Linear Kreisbahn	

Tabelle 4-2 Ableitung der Entwicklungsgrundlage für ein schnelles Verfahren zur gravimetrischen Analyse von Kontaminationspartikeln in Suspensionen

Diese Bündelung der **drei Analyseschritte** in **einem rotierenden System** bildet die Entwicklungsgrundlage für eine neue **Filterzentrifuge zur gravimetrischen Analyse von Partikeln in Suspensionen**. Das große Potenzial zur Reduzierung der Messzeiten liegt in den beiden folgenden Punkten:

- Durch die Erzeugung von Zentrifugaldrücken, die weit über den mit Vakuum erreichbaren Druckdifferenzen liegen, lassen sich die Filtrationszeiten deutlich verkürzen und gleichzeitig die Entfeuchtung beschleunigen.
- Diese Integration der drei Einzelprozesse in ein Gerät und einen Analyseablauf, die nur durch die Verwendung einer gemeinsamen rotierenden Basis möglich wird, trägt zu einer Reduzierung von Handhabungsschritten und damit zu einer weiteren Verkürzung der Gesamtanalysezeit bei. Dies führt zudem zu einem kompakten (nicht mehr dreigeteilten) Analysegerät.

Die beiden Soll-Kriterien „hohe Nachweisempfindlichkeit“ und „universelle Einsetzbarkeit“ werden in Kapitel 5 bei der Konzeption und Realisierung der Zentrifuge zur Bewertung verschiedener, konstruktiver Varianten herangezogen. Die weiteren Muss-Kriterien

„kompatibel zu Regelwerken“ und „vergleichbare Ergebnisse“ werden zum einen dadurch erfüllt, dass ein prinzipiell identischer Analyseablauf für das neue Verfahren gewählt wird (Filtration, Trocknung, Massenbestimmung) zum anderen werden Sie bei der Erarbeitung der Methode zur Durchführung von Analysefiltrationen in Kapitel 6 als Entwicklungsprämissen verwendet.

Verschiedenartige Ausführungen von Analysezentrifugen werden bereits in Forschung und Industrie eingesetzt, beispielsweise für Aufgaben wie:

- Die kontinuierliche Messung des Entfeuchtungsverhaltens von Filterkuchen mit Hilfe einer Funk-Becherzentrifuge /Stadager 1996/.
- Die Bestimmung von Partikelgrößenverteilungen durch die Messung der im Zentrifugalfeld beschleunigten, partikelgrößenabhängigen Sedimentation. Dabei sind optische Analysesysteme in der Zentrifuge integriert. /Missbach 2007, Sobisch 2007, Wittmer 2005/.
- Die Analyse von Zentrifugalfiltrationsvorgängen und deren unterschiedlichen Aspekte wie Kuchenentwässerung /Hwang 2001/ oder die Bildung kompressibler Kuchen /Friedmann 2002/. Hierzu werden Becherfilterzentrifugen eingesetzt und der Filtrationsfortschritt mittels stroboskopisch beleuchteter Videoaufzeichnung erfasst.
- Zur Konzentration, Klärung und Entsalzung von Peptiden, Proteinen, DNA oder RNA in speziellen Filtereinheiten, die als Einsätze für gängige Laborzentrifugen im Handel erhältlich sind /VWR 2004/. Eine weitere Analyse findet hierbei nicht in der Zentrifuge statt, sondern ist nachgeschaltet.

Der Einsatz einer **Analysezentrifuge zur direkten gravimetrischen Rückstandsbestimmung** in Suspensionen ist eine **neue**, bisher nicht beschriebene **Anwendung** /Rochowicz 2005/ und **bildet die Basis für die weitere Verfahrensentwicklung**.

5 Konzeption und Realisierung einer Analysezentrifuge

5.1 Entwicklungsgrundlage einer Analysezentrifuge zur gravimetrischen Bestimmung des Feststoffgehaltes

Wie die Analyse in Kapitel 4.4 gezeigt hat, können die in Kapitel 3.4 abgeleiteten Kriterien dadurch erfüllt werden, dass bei gravimetrischen Analysen die Schritte Filtration, Trocknung und Wiegen in einem rotierenden System – einer Zentrifuge – zusammengefasst werden.

Abbildung 5-1 zeigt die zentralen Komponenten einer solchen Analysezentrifuge, die die Basis für die Entwicklungsgrundlage dieser Arbeit bildet.

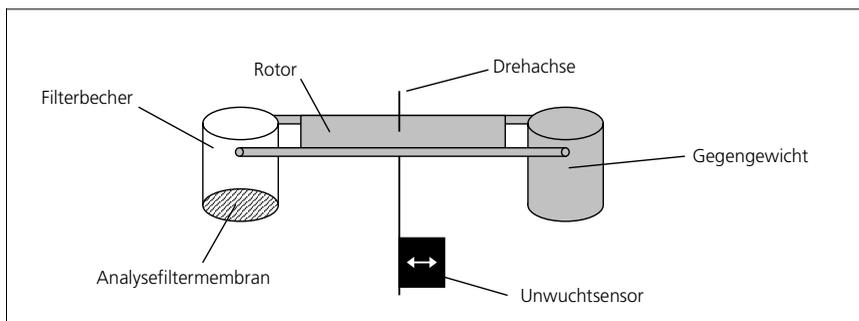


Abbildung 5-1 Zentrale Komponenten der Analysezentrifuge

Sie besteht aus einem Rotor, der über eine angetriebene Drehachse in Rotation versetzt werden kann. An beiden Enden des Rotors befinden sich zylindrische Becher, die bei der Rotation in die Horizontale ausschlagen können. Der im Bild linke Becher ist als Filterbecher ausgeführt, d. h. der Boden des Bechers wird durch die Analysefiltermembran gebildet. In diesen Becher wird die Flüssigkeit eingefüllt, deren Feststoffgehalt bestimmt werden soll. Der zweite Becher, der sich am gegenüberliegenden Ende des Rotors befindet, dient als Gegengewicht um die Grundunwucht des Rotors zu minimieren. Die Unwucht des Systems, die die Messgröße bildet, aus der das Rückstandsgewicht der Partikelverschmutzungen in der Flüssigkeit abgeleitet wird, wird mit dem an der Drehachse angedeuteten Unwuchtsensor bestimmt. In allen bisher in Patenten beschriebenen Systemen wird die Unwucht von Zentrifugen nur dazu überwacht, um sie bei Überschreiten eines kritischen Wertes abschalten oder die Unwucht ausgleichen zu können /Fel 2001, Keller 1997, Koch 1997, Reilhofer 1995/. Die Messung der Unwucht zur Bestimmung von Filtrationsrückständen ist neu.

Der Ablauf der gravimetrischen Analyse gliedert sich in vier Schritte und ist schematisch in Abbildung 5-2 skizziert:

1. Im ersten Schritt wird die Zentrifuge in Rotation versetzt (der Filterbecher und das Gegengewicht schwingen aus). Wenn das System seine Enddrehzahl erreicht hat, wird die Leerunwucht des Systems bestimmt.
2. Im zweiten Schritt wird der Rotor wieder zum Stillstand gebracht und die zu analysierende Flüssigkeit wird in den Filterbecher eingefüllt.
3. Die Zentrifuge wird in Rotation versetzt (die Becher schwingen wieder aus) und aufgrund der Zentrifugalkraft beginnt die Filtration. Die Flüssigkeit, die den Filter passiert, verlässt dabei das rotierende System und wird z. B. durch eine nicht rotierende Wandung aufgefangen. Im gleichen Schritt, unmittelbar nach Abschluss der Filtration, setzt das Trockenschleudern des Filterkuchens ein.
4. Nach Abschluss der Schleudertrocknung befinden sich im vierten Schritt der Analyse nur noch Feststoffrückstände aus der Flüssigkeit auf dem Filterboden des Bechers (schwarze Fläche im vierten Bild von Abb. 5-2). Die bei der Filtration abgetrennten Partikel führen zu einer zusätzlichen Unwucht des Rotors, die mit dem Unwuchtsensor gemessen wird.

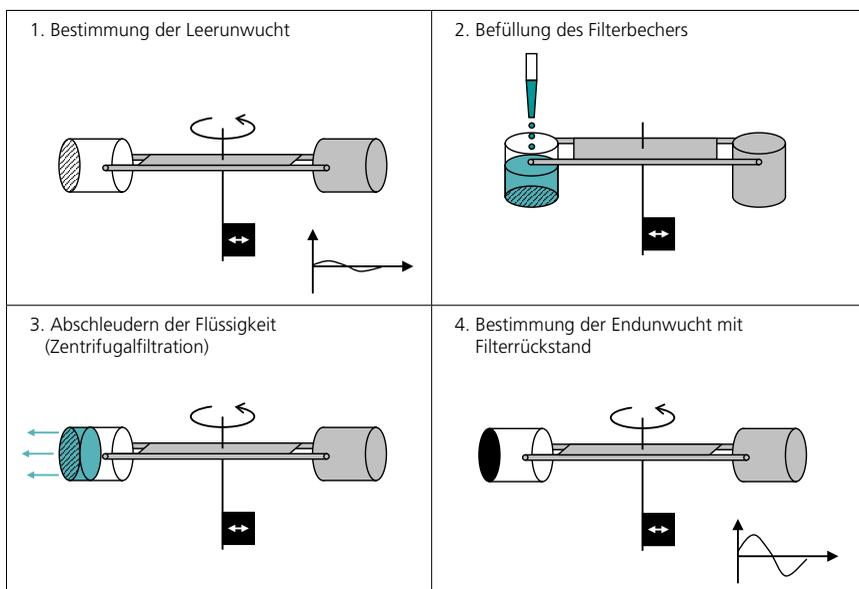


Abbildung 5-2 Schematischer Ablauf der gravimetrischen Analyse in einer Filterzentrifuge

Die Differenz dieser Endunwucht und der im ersten Schritt ermittelten Leerunwucht ist dabei **proportional zur Masse** der abgeschiedenen Partikel und **entspricht** somit dem **Rückstandsgewicht**, das bei **einer konventionellen gravimetrischen Analyse** bestimmt wird.

Der genaue zeitliche Ablauf der Filtration ist für das Messergebnis nicht relevant, ebenso der Drehzahlverlauf beim Beschleunigen und Abbremsen der Zentrifuge. Entscheidend ist dagegen, dass die Drehzahlen bei den beiden Unwuchtmessungen (Bild 1 und 4. in Abb. 5-2) exakt übereinstimmen, um die Leer- und die Endunwucht vergleichbar zu machen.

Es lassen sich auch mehrere Filtrationen/Analysen nacheinander über einen Filter durchführen, wenn der Filtrerrückstand noch eine hinreichende Durchlässigkeit bietet. Dann entspricht die Endunwucht der vorangegangenen Analyse der Leerunwucht für die nächste Messung.

5.2 Grundlagen der Zentrifugalfiltration

5.2.1 Filtration

Wie bereits in Kapitel 2.2.2 erwähnt, ist die Grundgleichung, die zur Beschreibung von Filtrationsvorgängen verwendet wird, die Darcy-Gleichung.

$$v_f = \frac{\dot{V}_f}{A_f} = \frac{1}{A_f} \cdot \frac{dV_f}{dt} = \frac{p_c \Delta p}{\eta_l h_k} \quad \text{Formel 5-1}$$

Hieraus ergeben sich mehrere Ansätze zur Beschleunigung der Durchströmgeschwindigkeit v_f und damit zur angestrebten Verkürzung der Filtrationszeiten:

1. Der Differenzdruck Δp , der am Filter anliegt. Dieser ist bei der konventionellen Vakuumfiltration auf 1 bar begrenzt und kann durch die extremen Massenkräfte in einer Zentrifuge drastisch gesteigert werden (siehe Abschnitt 5.2.2).
2. Die Viskosität der Flüssigkeit η_l : Je kleiner diese ist, d. h. je dünnflüssiger die Flüssigkeit, desto größer ist die Durchströmgeschwindigkeit. Sie ist eine Materialkonstante, auf die bei der Analysefiltration in der Regel kein Einfluss genommen wird, etwa durch Heizen. Eine Ausnahme bildet die Analyse von Ölen, die z. B. in Automobil-Motoren zur Schmierung eingesetzt werden. Diese werden vor der Filtration mit dünnflüssigen Kohlenwasserstoffen verdünnt, z. B. Benzin, um eine Filtration mit der gewünschten Filterfeinheit überhaupt durchführen zu können.
3. Geometrische Größen, wie die Filterfläche A_f und die Kuchenhöhe h_k . Wird die Filterfläche vergrößert, sinkt die pro Flächeneinheit abgeschiedene Feststoffmasse, d. h. die Filterkuchenhöhe sinkt, der Durchströmwiderstand ebenfalls und die Fil-

rationszeit verkürzt sich. Dieser Aspekt wird bei der Auswahl der Analysefilter, bzw. bei der Dimensionierung der Filterbecher berücksichtigt.

- Die Kuchenpermeabilität p_c . Dieser Wert ist eine spezifische Eigenschaft des Filterkuchens. In technischen Anwendungen werden häufig Flockungsmittel eingesetzt, die sowohl die Sedimentationseigenschaften als auch die Kuchenbildungs- und Entwässerungseigenschaften verbessern. Dies ist bei der Analysefiltration nicht denkbar, da über das Flockungsmittel zusätzliche Masse eingebracht wird, die anschließend mit gewogen wird.

Zur Bestimmung der Filterkuchenpermeabilität wird ein in der VDI-Richtlinie 2762 beschriebenes Verfahren eingesetzt. Es basiert ebenfalls auf der Darcy-Gleichung (Formel 5-1). Setzt man folgende Gleichung für die Kuchenhöhe

$$h_k = \frac{c_g \rho_l}{(1-\varepsilon)\rho_s - c_g \varepsilon \rho_l} \cdot \frac{V_l}{A_F} = \kappa \frac{V_l}{A_F} \quad \text{Formel 5-2}$$

in die Darcy-Gleichung ein und löst nach Δp auf, so erhält man den Druckverlust am Filterkuchen.

$$\Delta p' = \frac{\eta_l \kappa V_l}{p_c A_F^2} \cdot \frac{dV_l}{dt} \quad \text{Formel 5-3}$$

Für den Druckverlust am Filtermedium kann ebenfalls die Darcy-Gleichung verwendet werden

$$\Delta p'' = \frac{\eta_l R_m}{A_F} \cdot \frac{dV_l}{dt} \quad \text{Formel 5-4}$$

Für den Gesamtdruckverlust an Kuchen und Filtermedium folgt dann

$$\Delta p = \Delta p' + \Delta p'' = \frac{\eta_l \kappa V_l}{p_c A_F^2} \cdot \frac{dV_l}{dt} + \frac{\eta_l R_m}{A_F} \cdot \frac{dV_l}{dt} \quad \text{Formel 5-5}$$

bzw.

$$\Delta p = \frac{\eta_l}{A_F} \left[\frac{\kappa V_l}{A_F} + R_m \right] \cdot \frac{dV_l}{dt} \quad \text{Formel 5-6}$$

Daraus folgt die Differentialgleichung zur Beschreibung der Filterkuchenbildung

$$dV_l = \frac{A_F \Delta p}{\eta_l \left[\frac{\kappa V_l}{p_c A_F} \right] + R_m} dt \quad \text{Formel 5-7}$$

Zur Bestimmung von Filterkucheneigenschaften werden nach VDI-Richtlinie 2762 Versuche bei konstanter Druckdifferenz $\Delta p = const.$ mit einer Drucknutsche durchgeführt [VDI 2762 1997/](#). Dafür lässt sich die Differentialgleichung integrieren.

$$\frac{V_i^2 \kappa}{p_c} + 2R_m A_F V_i = \frac{2A_F^2 \Delta p}{\eta_i} t_F \quad \text{Formel 5-8}$$

Die Gleichung kann in Form einer linearen Funktion umgestellt werden.

$$\frac{t_F}{V_i} = \frac{\kappa \eta_i}{2p_c A^2 \Delta p} V_i + \frac{R_m \eta_i}{A \Delta p} \quad \text{Formel 5-9}$$

d. h.

$$\frac{t_F}{V_i} = b V_i + a \quad \text{Formel 5-10}$$

Stellt man den zeitlichen Verlauf einer Filtration in Form von Formel 5-10 dar (siehe Abb. 5-3), so lässt sich aus dem Achsenabschnitt a der Filtermittelwiderstand und aus der Steigung b der spezifische Kuchenwiderstand bestimmen. Eine etwaige Kompressibilität des Kuchens, die Entmischung der Suspension oder ein inhomogener Kuchenaufbau zeigt sich durch eine Verzerrung des linearen Funktionsverlaufs.

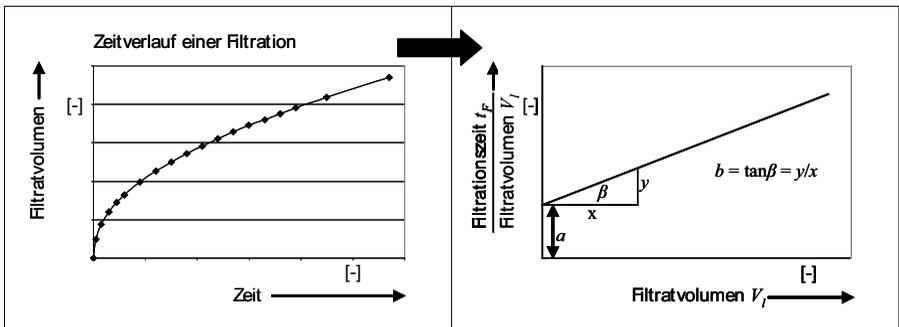


Abbildung 5-3 Bestimmung von Filtermittelwiderstand und spezifischem Kuchenwiderstand aus dem Zeitverlauf der Filtration

Für das Ergebnis einer gravimetrischen Analyse sind die genauen Eigenschaften des Filterkuchens oder der exakte Filtrationsverlauf nicht relevant, können aber bei der Optimierung der Filtrationszeiten wichtig werden. Was entscheidend ist, ist die Bedingung, dass bei dieser Art der Zentrifugalfiltration exakt die gleiche Menge an Feststoff abgeschieden wird, wie bei der konventionellen Vakuumfiltration. Die Punkte, die dabei beachtet werden müssen, sind für die konstruktive Auslegung der Filterzentrifuge, wie sie hier in Kapitel 5 beschrieben wird, nicht von Bedeutung, kommen aber bei der Entwicklung der Methodik zur Durchführung der Filtrationen (Kapitel 6) zum Tragen.

5.2.2 Zentrifugation

Abbildung 5-4 zeigt schematisch einen Filterbecher, der bis zur Höhe h mit Flüssigkeit gefüllt ist und um die Drehachse rotiert. Die Filtermembran befindet sich im Abstand r_0 von der Drehachse, der Flüssigkeitsspiegel im Abstand $r_S = r_0 - h$.

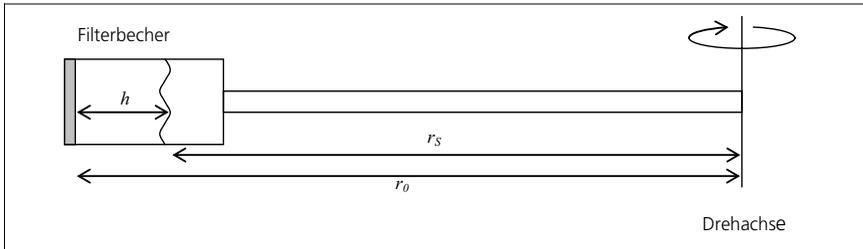


Abbildung 5-4 Geometrieparameter der Zentrifugalfiltration

Jedes Massensegment der Flüssigkeit im Abstand r von der Drehachse erfährt die Zentrifugalkraft

$$\Delta F = \Delta m \omega^2 r \quad \text{Formel 5-11}$$

Für einen zylindrischen Filterbecher mit der Filterfläche A_f als Boden folgt

$$\Delta F = \rho A_f \omega^2 r \cdot \Delta r \quad \text{Formel 5-12}$$

bzw. für das Drucksegment

$$\Delta p = \frac{\Delta F}{A_f} = \rho \omega^2 r \cdot \Delta r \quad \text{Formel 5-13}$$

oder

$$\frac{\Delta p}{\Delta r} = \rho \omega^2 r \quad \text{Formel 5-14}$$

Daraus folgt für den Gesamtdruck der Flüssigkeitssäule an der Filtermembran

$$p = \int_{r_0}^{r_S} \rho \omega^2 r \cdot \delta r \quad \text{Formel 5-15}$$

Die Integration liefert

$$p = \left[\frac{1}{2} \rho \omega^2 r^2 \right]_{r_0}^{r_S} \quad \text{Formel 5-16}$$

$$p = \frac{1}{2} \rho \omega^2 (r_0^2 - r_s^2) \quad \text{Formel 5-17}$$

bzw. als Funktion der Höhe der Flüssigkeit im Filterbecher

$$p = \int_{r_0}^{r_0-h} \rho \omega^2 r \cdot \delta r \quad \text{Formel 5-18}$$

Die Integration liefert

$$p = \left[\frac{1}{2} \rho \omega^2 r^2 \right]_{r_0}^{r_0-h} \quad \text{Formel 5-19}$$

$$p = \rho \omega^2 \left(r_0 h - \frac{1}{2} h^2 \right) \quad \text{Formel 5-20}$$

Mithilfe von Formel 5-20 wird in einem Beispiel der Druck abgeschätzt, der in einer Laborfiltrentrifuge erreicht werden kann. Das Ergebnis zeigt Abbildung 5-5.

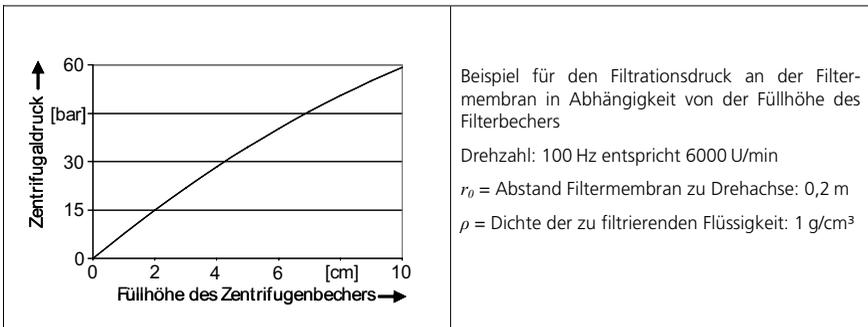


Abbildung 5-5 Filtrationsdruck bei der Zentrifugalfiltration

Unter den gewählten Voraussetzungen für Drehzahl, Rotorradius und Dichte der zu filtrierenden Flüssigkeit ergibt sich beispielsweise bei einer Füllhöhe von 8 cm ein Druck an der Filtermembran von 50 bar! Selbst bei einer Füllhöhe von nur einem Zentimeter liegt der Druck mit knapp 8 bar noch deutlich über der Druckdifferenz, die mit einer Vakuumfiltration zu erreichen ist. Diese Abschätzung betätigt die Annahme aus Kapitel 4.4, dass mit einer Zentrifugalfiltration wesentlich kürzere Filtrationszeiten als mit der üblichen Vakuumfiltration erreichbar sind.

5.3 Grundlagen der Zentrifugalentfeuchtung und Trocknung

Unmittelbar nach Abschluss des Filtrationsvorganges, d. h. sobald die Oberfläche des Flüssigkeitsspiegels im Filterbecher die Kuchenoberfläche erreicht hat, beginnt die Entfeuchtung. Bei der mechanischen Entfeuchtung von Haufenwerken, wie dies der Filterkuchen aus abgeschiedenen Partikeln darstellt, können verschiedene Flüssigkeitsanteile unterschieden werden. Deren Bindungskräfte können dabei um Größenordnungen auseinander liegen /Batel 1961/. Nach ihrer Entfernbarkeit und dem lokalen Auftreten können vier Flüssigkeitsanteile unterschieden werden (siehe Abb. 5-6 Links):

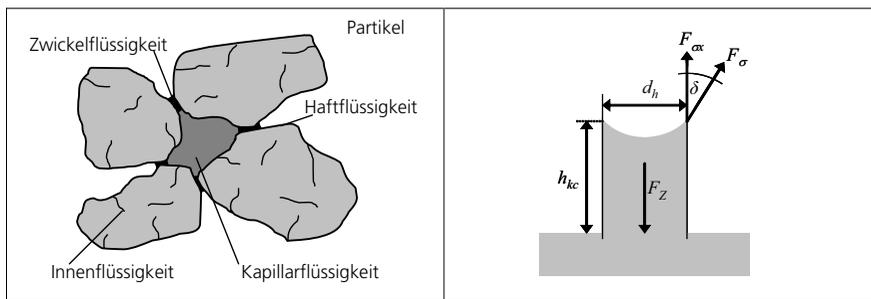


Abbildung 5-6 Links – schematische Darstellung der Flüssigkeitsanteile in einem Haufenwerk. Rechts – Kräftegleichgewicht in einer singulären Kapillare als Modell für den Flüssigkeitsgehalt eines Filterkuchens.

Innenflüssigkeit: Die Menge der Innenflüssigkeit hängt bei vorhandenem Innenvolumen von der Innenporosität der Partikel ab. Haben die Teilchen eine raue Oberfläche, dann können diese Vertiefungen auch beträchtliche Flüssigkeitsmengen aufnehmen.

Haftflüssigkeit: Flüssigkeitsanteile, die über Adhäsionskräfte an die Oberfläche der Partikel gebunden sind.

Zwickelflüssigkeit: Damit wird der Flüssigkeitsanteil bezeichnet, der sich an den Berührungs- und Nahstellen der Teilchen festsetzt und im Falle eines positiven Kapillardrucks zum Aneinanderhaften der Partikel beiträgt.

Kapillarflüssigkeit: Darunter versteht man die in den Zwischenkornvolumen enthaltene Flüssigkeit. Sie kann durch Massenkräfte und von Differenzdrücken durch das verzweigte Kanalnetz der Haufenwerkskapillaren verschoben werden. Die Haftkräfte der Kapillarflüssigkeit liegen um etwa eine Größenordnung unter denen der Zwickelflüssigkeit.

Die Kapillarflüssigkeit besteht aus Flüssigkeitssäulen, die sich vom Boden des Haufenwerks (Filteroberfläche) in dieses hineinwinden. Die Höhe der kapillaren Steighöhe und damit die Sättigung des Filterkuchens bzw. sein Entfeuchtungsgrad ergibt sich aus einem Kräftegleichgewicht der entfeuchtenden Zentrifugalkräfte und den entgegenwirkenden Kapillarkräften (siehe Abb. 5-6 rechts).

$$F_{\text{Kapillarkraft}} + F_{\text{Fliehkraft}} = 0 \quad \text{Formel 5-21}$$

Mit den Komponenten in Radialrichtung

$$F_{\text{Kapillarkraft}} = \sigma \cos(\delta) d_h \quad \text{Formel 5-22}$$

$$F_{\text{Fliehkraft}} = -\rho_l C g h_{kc} \frac{1}{4} \pi d_h^2 \quad \text{Formel 5-23}$$

Hieraus ergibt sich die kapillare Steighöhe zu

$$h_{kc} = 4 \frac{\sigma \cos(\delta)}{\rho_l C g d_h} \quad \text{Formel 5-24}$$

D. h. die erreichbare kapillare Steighöhe hängt maßgeblich von der Zentrifugenzahl C und damit von der Drehzahl zum Quadrat ab. Eine weitere entscheidende Größe ist der hydraulische Durchmesser der Kapillaren. In einem realen Filterkuchen ist diese Größe allerdings nicht mehr ein einfacher Durchmesser, wie in Abbildung 5-6 rechts dargestellt, sondern eine komplexere Größe, die die Durchströmungsgeometrie des Haufenwerkes beschreibt. Sie kann aus Zentrifugationsversuchen oder aus einer Partikel- oder Oberflächenanalyse bestimmt werden. Je kleiner dieser hydraulische Durchmesser wird und das bedeutet auch, je kleiner die Partikel im Haufenwerk sind, desto größer ist die kapillare Steighöhe und desto schwieriger ist die Entfeuchtung. Aus diesem Grund werden Zentrifugen im industriellen Maßstab überwiegend zur Entfeuchtung grober Granulate eingesetzt. Sehr feinkörnige Produkte ($< 10 \mu\text{m}$) besitzen einen so hohen kapillaren Eintrittsdruck, dass zu ihrer Entfeuchtung entweder nur Differenzdruckfilter eingesetzt werden oder solche Zentrifugen, die die Möglichkeit einer Überlagerung mit Gasdruck haben. Die Entfeuchtung im Zentrifugalfeld wird auch als Überlagerung einer Kolben- und einer Filmströmung beschrieben /Reif 1990/.

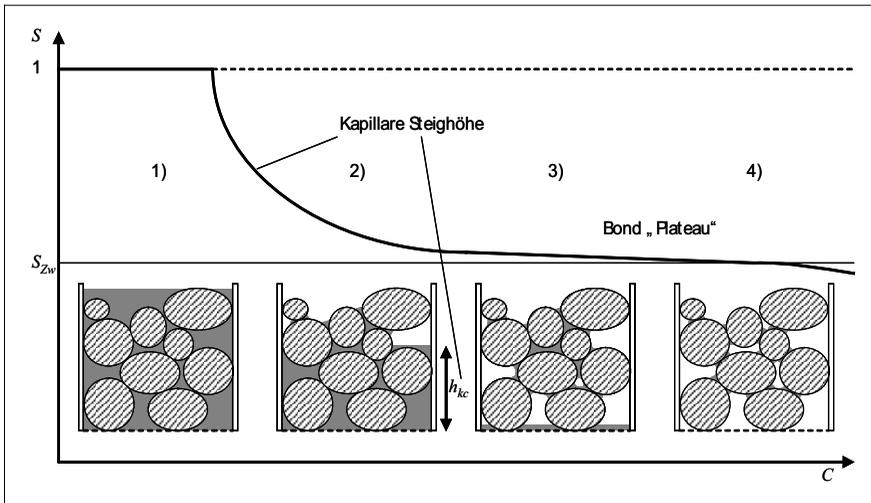


Abbildung 5-7 Entwässerung von Filterkuchen im Zentrifugalfeld

In Abbildung 5-7 ist die Entfeuchtung eines Haufenwerks in Abhängigkeit von der Zentrifugenzahl skizziert. Es ergeben sich vier charakteristische Bereiche:

1. Das Haufenwerk ist vollständig gesättigt, die kapillare Steighöhe ist größer als die Höhe des Haufenwerks bzw. Filterkuchens.
2. Die kapillare Steighöhe ist kleiner als die Haufenwerkshöhe, die oberhalb der kapillaren Steighöhe angesiedelten Zwickel, Innenporositäten und Rauigkeiten sind noch vollständig gefüllt.
3. Die kapillare Steighöhe existiert nicht mehr. Die Zentrifugalbeschleunigung reicht nicht aus, um die Zwickel zu entleeren.
4. Der C -Wert ist so groß, dass auch die Zwickel Flüssigkeit verlieren.

Fazit: Durch eine rein mechanische Entfeuchtung (durch Schleudern) ist eine vollständige Trocknung nicht möglich. Die Kapillarflüssigkeit lässt sich bei größerem Korn im Haufenwerk gut mechanisch entfernen, bei feinem Korn nur noch bedingt. Der Anteil an Zwickel- und Haftflüssigkeit lässt sich zwar reduzieren aber ebenso wie die Innenflüssigkeiten nicht vollständig entfernen. Diese Betrachtungen gelten vor allem für schwer flüchtige Flüssigkeiten wie Wasser. Bei einer Filtration mit Lösemitteln /Penz 2007/ wird die Entfeuchtung/Trocknung durch eine schnellere Verdunstung des Mediums unterstützt.

Um das in Kapitel 3.4 abgeleitete Muss-Kriterium „Vergleichbare Ergebnisse“ zu erfüllen, muss bei der gravimetrischen Analyse ein vollständig getrockneter Filterkuchen vorliegen.

Deshalb sind hier weitere Maßnahmen zur Trocknung notwendig. Einen zusätzlichen externen Trocknungsschritt in den Analyseablauf mit aufzunehmen, widerspricht aber dem Konzept dieser Analysezentrifuge, die ja gerade die Konzentration zu einem einzigen rotierenden System zum Ziel hat. Die Integration eines Mechanismus in den sich drehenden Rotor der Zentrifuge, der durch Zufuhr von Energie eine thermische Trocknung bewirkt, ist sehr aufwändig und zudem aus Sicherheitsgründen bedenklich, da teilweise mit brennbaren Medien gearbeitet wird.

Wie in Tabelle 2-1 im Schritt Filtration vermerkt, wird bei der konventionellen gravimetrischen Analyse nach jeder Filtration das Innere des Trichters oberhalb des Filters mit sauberer Flüssigkeit gespült, um evtl. anhaftende Feststoffrückstände auf den Analysefilter zu schwemmen. Dieser Spülschritt ist im Ablauf einer Analyse mit einer Filterzentrifuge genauso notwendig. Bei der hier zu entwickelnden Filterzentrifuge wird nun dieser Spülschritt mit einem **leichtflüchtigen Medium** durchgeführt. Dadurch wird neben der Spülung der Zentrifuge zusätzlich eine Kuchenwaschung durchgeführt, bei der die ursprüngliche Mutterflüssigkeit durch eine Flüssigkeit ersetzt wird, die sehr schnell verdunstet. Dadurch **entfällt eine zusätzliche Trocknung**. In Abbildung 5-8 sind die Verdunstungszahlen einiger Flüssigkeiten aufgetragen. Bei der Verdunstungszahl handelt es sich um eine dimensionslose Größe, die die Verdunstungsgeschwindigkeit einer Flüssigkeit im Vergleich zu Diethylether (Wert 1), beschreibt. Unterhalb einer Verdunstungszahl von 10 spricht man von leicht flüchtigen, oberhalb von 35 von schwer flüchtigen Flüssigkeiten.

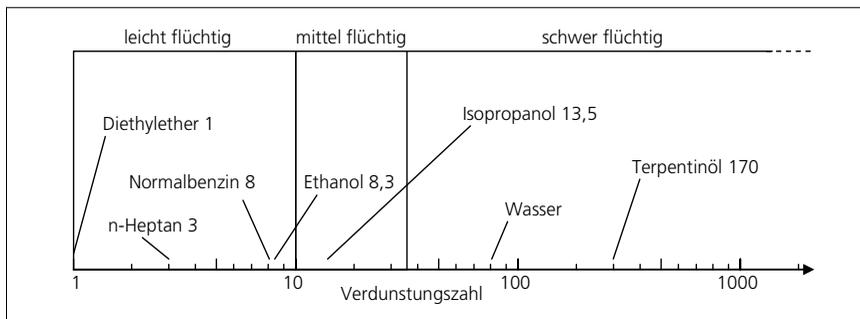


Abbildung 5-8 Verdunstungszahlen verschiedener Flüssigkeiten

Der Trocknungsvorgang setzt sich nun aus einem Abschleudern der Flüssigkeit und einem schnellen Verdunstungsschritt zusammen. Ein apparativer Mehraufwand entsteht dadurch nicht. Die Zentrifuge wird aufgrund der zu analysierenden Flüssigkeiten so ausgelegt werden müssen, dass sie auch mit brennbaren Stoffen arbeiten kann (siehe Kapitel 3.1.1), so dass eine zusätzlich eingebrachte leicht flüchtige und brennbare Flüssigkeit keine weiteren Sicherheitsmaßnahmen erfordert.

Als Spül- und „Trocknungsflüssigkeit“ bieten sich die Alkohole an. Durch die polaren und unpolaren Gruppen in den Molekülen eignen sich Alkohole sowohl zur Spülung von wässrigen Medien (polar) als auch von unpolaren Lösemitteln wie etwa den aliphatischen

Kaltreinigern, die zur Bauteilsauberkeitsanalyse eingesetzt werden. Wie aus Abbildung 5-8 ersichtlich, liegt beispielsweise Ethanol mit einer Verdunstungszahl von 8,3 im leicht flüchtigen Bereich. Ebenso kann Benzin mit einer Verdunstungszahl von 8 zur Trocknung von unpolaren Lösemitteln eingesetzt werden. Dies kann erforderlich werden, wenn die eingesetzten Analysefiltermembranen nicht mit Ethanol verträglich sind (auf diese Problematik wird im Folgenden in Kapitel 6.4 eingegangen).

5.4 Schwingungsverhalten und Unwuchtmessung

Um zu beurteilen, mit welchen Unwuchtsignalen bei der Analysezentrifuge gerechnet werden kann, wird die folgende Abschätzung durchgeführt.

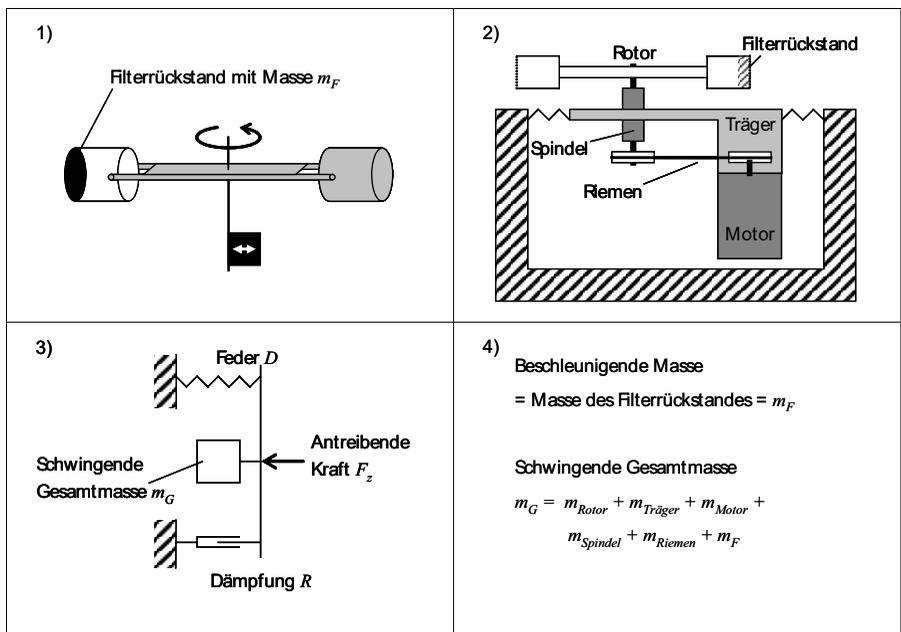


Abbildung 5-9 Rotor, schwingendes System und Ersatzschaltbild der Analysezentrifuge

Wie in Abbildung 5-8 1) skizziert, läuft nach Abschluss der Filtration und Trocknung die abgeschiedene Masse m_F mit der Frequenz ω um, was zu folgender Kraft führt.

$$F_z = m_F \cdot \omega^2 r_0$$

Formel 5-25

Diese Kraft wirkt nun ihrerseits auf das gesamte starre System der Zentrifuge. In Abbildung 5-9 2) sind die hiervon betroffenen Komponenten der Zentrifuge skizziert. Es sind Rotor, Spindel, Träger, Motor und Riemen die zu einer Einheit verbunden sind und die Gesamtmasse m_G besitzen. Diese Einheit ist über Federn, die eine Dämpfung besitzen, mit dem massiven Gestell der Zentrifuge verbunden, das für diese Betrachtung mit unendlich großer Masse angenommen wird. Abbildung 5-9 3) zeigt das Ersatzschaltbild der Anordnung. Die periodisch umlaufende Kraft F_z führt zu einer erzwungenen Schwingung. Das dynamische Kräftegleichgewicht ergibt eine lineare inhomogene Differenzialgleichung 2. Ordnung mit konstanten Koeffizienten:

$$m_G \ddot{x} - R \dot{x} - D x = F_z e^{i\omega t} \quad \text{Formel 5-26}$$

Mit dem Lösungsansatz für Ortskoordinate, Geschwindigkeit und Beschleunigung für den stationären Fall

$$x = x_0 e^{i(\omega t - \varphi)} \quad \text{Formel 5-27}$$

$$\dot{x} = i\omega x_0 e^{i(\omega t - \varphi)} \quad \text{Formel 5-28}$$

$$\ddot{x} = -\omega^2 x_0 e^{i(\omega t - \varphi)} \quad \text{Formel 5-29}$$

und

$$\omega_0 = \sqrt{\frac{D}{m_G}} \quad \text{Formel 5-30}$$

folgt

$$-\omega^2 m_G x_0 e^{i(\omega t - \varphi)} + i\omega R x_0 e^{i(\omega t - \varphi)} + m_G \omega_0^2 x_0 e^{i(\omega t - \varphi)} = F_z e^{i\omega t} \quad \text{Formel 5-31}$$

Das ergibt die charakteristische Gleichung

$$m_G (\omega_0^2 - \omega^2) + i\omega R = \frac{F_z}{x_0} e^{i\varphi} \quad \text{Formel 5-32}$$

Mit der Lösung für die Amplitude der Schwingung

$$\frac{x_0}{F_z} = \frac{1}{\sqrt{m_G^2 (\omega_0^2 - \omega^2)^2 + R^2 \omega^2}} \quad \text{Formel 5-33}$$

Der zeitliche Verlauf der Schwingung ergibt sich entsprechend zu

$$x(t) = \frac{m_F r_0 \omega^2}{\sqrt{m_G^2 (\omega_0^2 - \omega^2)^2 + R^2 \omega^2}} e^{i(\omega t - \varphi)} \quad \text{Formel 5-34}$$

Die Beschleunigung entspricht der zweiten Ableitung dieser Gleichung. Dies ist das Messsignal, das in der Zentrifuge mit einem Sensor aufgenommen wird und mit der abgelesenen Masse korreliert.

$$a(t) = \ddot{x}(t) = \frac{-m_F r_0 \omega^4}{\sqrt{m_G^2 (\omega_0^2 - \omega^2)^2 + R^2 \omega^2}} e^{i(\omega t - \varphi)} \quad \text{Formel 5-35}$$

Um den Einfluss der verschiedenen Parameter zu visualisieren, wird in Abbildung 5-10 1) bis 3) die Beschleunigung als Funktion der Drehzahl in Abhängigkeit der Parameter Filterbelegung, Federkonstante und Gesamtmasse des schwingenden Systems qualitativ dargestellt.

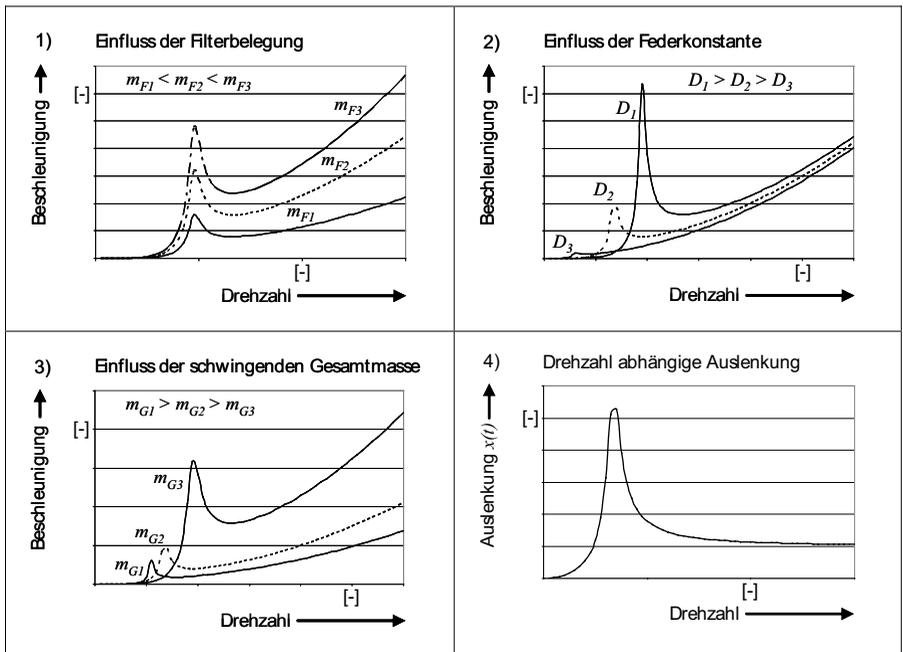


Abbildung 5-10 Einflussgrößen auf die Beschleunigung bzw. das Messsignal

Daraus folgt für die Konzeption der Analysezentrifuge:

- Je höher die abgeschiedene Masse auf dem Filter, d. h. je höher die Partikelbelastung der untersuchten Flüssigkeit, desto größer ist das Messsignal.

- Eine Steigerung der Federkonstante führt zu einer Erhöhung der Resonanzfrequenz und zu größeren Beschleunigungen in der Umgebung der Resonanzfrequenz. Oberhalb der Resonanzfrequenz ist der Einfluss der Federkonstanten gering, die Beschleunigung ist annähernd so, wie bei einer freien Bewegung ohne Feder.
- Die Steigerung der Gesamtmasse des schwingenden Systems führt zu kleineren Beschleunigungen und damit sinkenden Messsignalen. Die Resonanzfrequenz des Systems sinkt, so dass leichter resonanzfern im überkritischen Bereich gemessen werden kann.
- In Abbildung 5-10 4) ist die Auslenkung des Rotors $x(t)$ aufgrund der Unwucht in Abhängigkeit von der Drehzahl dargestellt. Weit oberhalb der Resonanzfrequenz, die eine starke Überhöhung der Amplitude zeigt, strebt die Auslenkung gegen einen konstanten Wert, auch wenn die Drehzahl und damit die Zentrifugalkraft weiter zunehmen.
- Die Resonanzfrequenz des Aufbaus stellt einen kritischen Zustand dar, da es hier zu einer plötzlichen sehr starken Zunahme der Amplitude und der Beschleunigung kommen kann. Für die Messung der Beschleunigung und damit der abgeschiedenen Masse wird deshalb der Bereich weit oberhalb der Resonanzfrequenz angestrebt. Weitere prägnante Resonanzfrequenzen vor allem in der Nähe der Messfrequenz müssen vermieden werden.

Um die Unwucht, die durch den Filtrerrückstand entsteht, exakt messen zu können, darf deren Wert nicht unter demjenigen liegen, der durch die Exzentrizität des gesamten rotierenden Systems verursacht wird.

$$U = m_F r_0 = m_r e \tag{Formel 5-36}$$

Bei einer nachzuweisenden Masse von 10 mg auf dem Analysefilter mit einem Abstand von der Drehachse von 0,2 m und einer rotierenden Masse von 1000 g (kompletter Rotor und evtl. Achse einer Spindel) ergibt sich eine Exzentrizität von

$$e = \frac{m_F r_0}{m_r} \approx 2 \mu\text{m} \tag{Formel 5-37}$$

Die Kraft, die sich durch die abgeschiedene Masse auf dem Analysefilter ergibt, beträgt bei einer Drehzahl von 6000 U/min

$$F_z = U \omega^2 = m_F r_0 \omega^2 \approx 0,02 \text{ N} \tag{Formel 5-38}$$

Die mit Formel 5-37 abgeschätzte zulässige Exzentrizität des rotierenden Systems stellt sehr hohe Anforderungen an die Lagerung und Auswuchtgüte des Rotors. Die in Formel 5-38 abgeschätzte Zentrifugalkraft des Filtrationsrückstandes liegt mit 20 mN in einem Bereich, der zu einem gut messbaren Signal führen wird. Aufgrund dieser Überlegungen

wird bei der Auslegung der Zentrifuge ein großes Augenmerk auf die Lagerung und Auswuchtung des Rotors gelegt, auch wenn dies die Masse des schwingenden Systems erhöht, was nach Abbildung 5-10 3) zu einer Reduzierung des Messsignals führt.

5.5 Abgleich der Konzeption mit dem Anforderungsprofil

In Kapitel 3.4 wurden aufbauend auf einer Analyse der zu bewertenden Suspensionen, des Marktbedarfs und des Stands Reglementierung sehr allgemein die Anforderungen an ein neues Verfahren formuliert. Das Verfahren soll dem ständig wachsenden Probenaufkommen und der Notwendigkeit der Industrie nach kurzen Analysezeiten für ein effizientes Monitoring sauberkeitsrelevanter Prozesse gerecht werden.

Durch Spiegelung der Anforderungen am Stand der Technik wurde abgeleitet, dass die gestellten Anforderungen mit einer neu zu entwickelnden Analysefilterzentrifuge zu erfüllen sind. Durch die Betrachtung der Grundlagen zu Analysefiltration, Trocknung und Schwingungsverhalten lassen sich nun die Anforderungen sehr viel detaillierter für die Gegebenheiten in der Zentrifuge formulieren. In Tabelle 5.1 sind diese Anforderungen im Detail gelistet. Weiterhin ist dort ein Verweis auf die Herleitung der Anforderung gegeben, sowie auf die sich daraus ergebenden Konsequenzen für Prüfaufbau und Methode.

Anforderung	Konsequenzen für die Auslegung einer Analysezentrifuge
Schnellere Analyse	<p>Verzicht auf manuelle Schritte durch Integration der drei Funktionalitäten (Trennen, Trocknen, Wiegen) in ein Gerät (Analysezentrifuge) (Kapitel 5.1)</p> <p>Schnellere Filtration: höherer Filtrationsdruck – großer C-Wert ($C = \omega^2 r / g$), d. h. großer Radius und hohe Drehzahl (Kapitel 5.2, 5.6, 5.7, 5.8)</p> <p>Schnelle Trocknung: ebenfalls großer C-Wert ($C = \omega^2 r / g$), d. h. großer Radius und hohe Drehzahl (Kapitel 5.6, 5.7, 5.8) und Trocknung durch Spülung mit Alkohol (Kapitel 5.3, 6.5)</p>
Kompatibilität zu Regelwerken	<p>Medienverträglichkeit (Rotor, Becher, Zuführung und Auffangbehälter) (Kapitel 5.7, 5.8, 6.1)</p> <p>Dieselbe untere Nachweisgrenze durch Verwendung derselben Filtermembranen (Kapitel 5.7, 6.4)</p> <p>Geeignet für dieselben Probenvolumina bedingt das Rotorkonzept (Kapitel 5.7)</p>
Vergleichbare Ergebnisse	Ergebnisse identisch oder umrechenbar bedeutet gleicher Abscheidegrad/Trübschlag (Kapitel 6.4) und vollständige Trocknung (Kapitel 5.3) wie bei der Vakuumfiltration
Hohe Nachweisempfindlichkeit	Dieselbe gravimetrische Auflösung ist erreichbar durch großen C -Wert ($C = \omega^2 r / g$), d. h. großer Radius und hohe Drehzahl, geringe Exzentrizität, schwingungsentkoppelter Aufbau ohne Störfrequenzen und -resonanzen, empfindliche Schwingungssensorik (Kapitel 5.4, 5.6, 5.7, 5.8, 6.2)
Universell einsetzbar	<p>Einsetzbar für unterschiedliche Filtermembranen (Kapitel 5.7)</p> <p>Geeignet für verschiedenste Probenvolumina bedingt das Konzept des durchströmbaren Rotors (Kapitel 5.7)</p>
Kompakt	Zusammenfassung von drei Funktionalitäten (Trennen, Trocknen, Wiegen) in ein Gerät (Analysezentrifuge) (Kapitel 5.1) mit labortauglichem Footprint (Kapitel 5.8)
Sicherheit	<p>Schutz vor Chemikalien und Dämpfen und Explosionsschutz wird realisiert durch einen Auffangbehälter mit Inertgasspülung (Kapitel 6.1)</p> <p>Mechanischer Schutz (Bewertung nach DIN ISO 7475) wird integriert in das Raumkonzept (Kapitel 6.1)</p>
Prüfprozess-eignung nach VDA 5	<p>Prüfmittelverwendbarkeit erfolgt durch Ermittlung der Standardunsicherheit des Prüfmittels mittels Bewertung der gravimetrischen Auflösung (Kapitel 6.6)</p> <p>Prüfprozess-eignung erfolgt durch Ermittlung der erweiterten Messunsicherheit durch Betrachtung des Gesamtprozesses (Kapitel 6.6)</p>

Tabelle 5-1 Anforderungen an das Prüfverfahren und Konsequenzen für eine Analysezentrifuge

5.6 Maschinenkonzept

Aufgrund der bisherigen Analysen und Tests an Aufbauvarianten wird die Zentrifuge so konzipiert, dass sie über eine möglichst starre Einheit aus Rotor, Träger und Motor verfügt, die über eine definierte Federkonstante an einen Sockel mit großer Masse und guter Dämpfung gekoppelt ist.

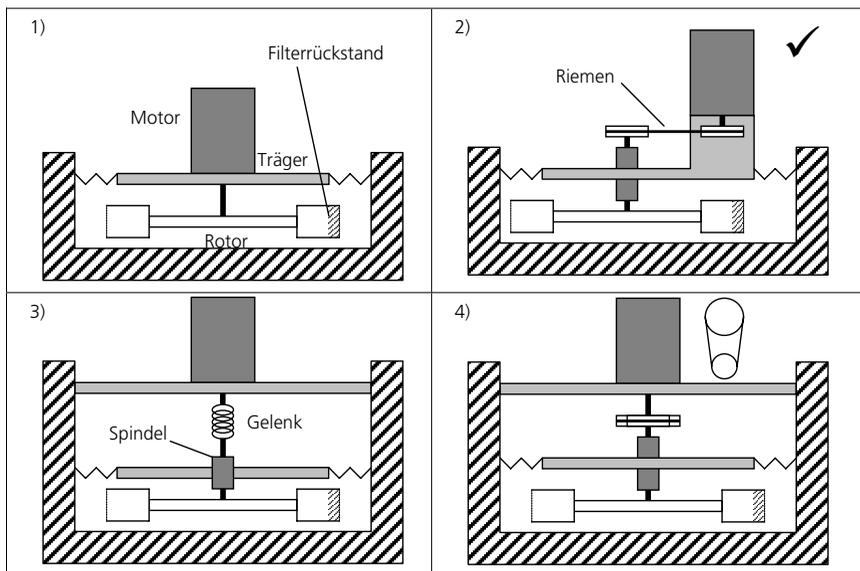


Abbildung 5-11 Alternative Konzepte für den Aufbau einer Analysezentrifuge

Für die genaue Ausführung ergeben sich dabei mehrere Möglichkeiten (siehe Abb. 5-11):

1. Der Rotor sitzt direkt auf der Welle des Motors, der Träger dieser Einheit ist über Federn mit dem Sockel verbunden. Der Vorteil dieser Anordnung liegt in der geringen schwingenden Masse.
2. Motor und Rotor befinden sich auf einem Träger, der ebenfalls über Federelemente mit dem Sockel verbunden ist, sitzen aber nicht auf einer Achse, sondern sind über einen Riemenantrieb gekoppelt. Durch die zusätzlich notwendige Spindel, die Riemenscheiben und den Riemen ist die schwingende Masse größer als in der Ausführungsvariante 1). Durch den Riemenantrieb kann mit einer Übersetzung gearbeitet werden. Dies bedeutet zum einen mehr Flexibilität bei den erreichbaren Drehzahlen, zum anderen ergibt sich der große Vorteil, dass die Drehzahlen von Motor und Rotor getrennt werden können. Damit kann gezielt das Unwuchtsignal des Rotors untersucht werden ohne Einflüssen des Motors ausgesetzt zu sein.

3. Nur der Rotor mit seinem Träger gehört zum schwingenden System, der Motor ist fest verbunden mit dem Sockel. Dadurch wird im Vergleich zu Variante 1) die schwingende Masse etwas reduziert (es ist eine zusätzliche Spindel notwendig), allerdings werden über die Wellenkupplung Kräfte und Frequenzen in das schwingende System eingekoppelt.
4. Diese Variante enthält Elemente von Variante 2) und 3). Der Motor ist mit dem Sockel fest verbunden, der Energieübertrag erfolgt über einen Riemenantrieb mit den unter 2). beschriebenen Vorteilen. Allerdings besteht auch hier die Gefahr der Einkoppelung von Störungen über den Riemen, da sich Motor und Rotorträger relativ zueinander bewegen können.

Um das Soll-Kriterium einer „hohen Nachweisempfindlichkeit“ zu erfüllen, wird für die Realisierung des Versuchsaufbaus die Variante 2) aus Abbildung 5-11 gewählt.

Für die Ausrichtung der Rotationsebene gibt es zwei Möglichkeiten, die in Abbildung 5-12 skizziert sind. Die vertikale Ausrichtung besitzt Vorteile bei der Befüllung des Zentrifugenbechers. Allerdings sind dabei Gravitationseffekte bei der Unwuchtmessung zu erwarten. Dies wird bei der zweiten Alternative – der horizontalen Rotordrehung – vermieden, so dass diese Variante für die Realisierung des Versuchsaufbaus unter Berücksichtigung der Soll-Anforderung „hohe Nachweisempfindlichkeit“ ausgewählt wird.

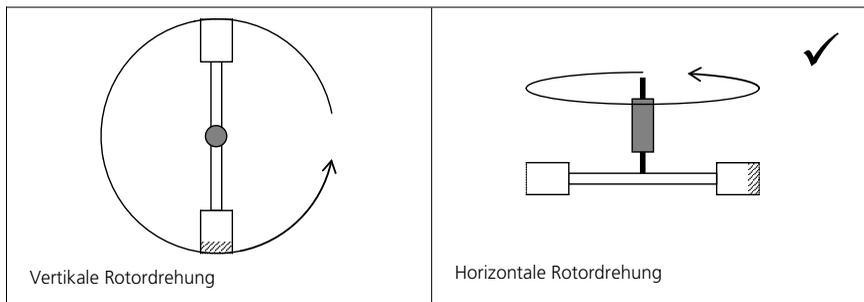


Abbildung 5-12 Alternative Orientierungen der Rotationsebene des Rotors

Um die Zugänglichkeit zum Rotor zu verbessern, wird allerdings eine um 180° gedrehte Anordnung gewählt, wie sie in Abbildung 5-9 2) in Kapitel 5.4 skizziert ist.

5.7 Rotorkonzept

In Kapitel 5.4 wurde gezeigt, dass die Bedingung für eine empfindliche Unwuchtmessung eine geringe und auch konstante Grundunwucht und Exzentrizität des Rotors ist. Weiterhin hatten die Analysen im Kapitel 3 ergeben, dass in der Sauberkeitsanalytik für Flüssigkeiten in der Automobilproduktion eine große Bandbreite an unterschiedlichen Volumina

pro Einzelanalyse zu filtrieren sind. Dies reicht von wenigen Millilitern bis hin zu mehreren Litern bei der Sauberkeitsanalyse von größeren Bauteilen. Zusammen mit der in Kapitel 2 beschriebenen Notwendigkeit, immer mehr Analysen in immer kürzerer Zeit durchführen zu müssen, ergeben sich im Wesentlichen drei Abweichungen für das Rotorkonzept im Bezug auf die in Kapitel 5.1 skizzierte Ausführung:

1. Die **Filterbecher sind starr mit dem Rotor verbunden**. Dadurch kann der Rotor leichter gebaut werden und das Spiel, das der Kippmechanismus zwangsläufig mit sich bringt, wird vermieden. Vorversuche mit einem Rotor mit Kippbechern brachten nicht die gewünschten Ergebnisse und waren der Grund für die starre Konstruktion (Soll-Kriterium „hohe Nachweisgrenze“).
2. Die Filtration von mehreren Litern Flüssigkeit erfordert entweder Filterbecher, die dieses Volumen fassen können oder die Zentrifuge muss für eine Analyse immer wieder angehalten werden, um die Flüssigkeit portionsweise zu filtrieren. Im ersten Fall ist die Konsequenz eine sehr große und massive Anlage, die den Rahmen eines Laboranalysegerätes sprengen würde und aufgrund der sehr großen schwingenden Masse die notwendige Messgenauigkeit nicht erreichen wird. Im zweiten Fall wird sich der Filtrations- bzw. Analyseablauf deutlich verlängern, was dem Ziel dieser Arbeit widerspricht. Um diese Probleme zu vermeiden, wird der Rotor so konzipiert, dass die **Filterbecher während der Rotation befüllt werden können**. Dazu verfügt der Rotor in seiner Längsachse über einen Bohrungskanal, der den Filterbecher mit der Einfüllgeometrie in der Rotormitte verbindet (siehe Abb. 5-13). Die Einfüllgeometrie wird durch eine exzentrische Ringnut gebildet, so dass dort eindosierte Flüssigkeit durch die Fliehkraft in den Bohrungskanal und den Filterbecher gedrückt wird. Eine Abdeckung dieses Einfüllkanals gibt einen zentrischen Ringspalt frei (Abb. 5-13 4), durch den mit einer Dosiernadel während der Rotation Flüssigkeit zudosiert werden kann. So ist es möglich, auch große Flüssigkeitsmengen mit einer kompakten Zentrifuge ohne Stillstand des Rotors zu filtrieren. Weiterhin ist es möglich mehrere Analysen hintereinander über einen Filter durchzuführen, ohne den Rotor zu stoppen. Damit wird dem Kann-Kriterium „Universelle Einsetzbarkeit“ Rechnung getragen. Zusätzlich wurde ein zweiter Satz mit Filterbechern angefertigt, der sich direkt bei stehendem Rotor befüllen lässt (Abb. 5-13 4) kleines Bild). Damit können im Bedarfsfall gezielte Untersuchungen von Einzeleffekten durchgeführt werden (siehe Kapitel 6.5.1).
3. Der **Rotor** verfügt im Gegensatz zum Schema in Kapitel 5.1 nicht über einen Filterbecher und ein Gegengewicht, sondern über eine symmetrische Konstruktion **mit zwei Filterbechern**. Dadurch ist es möglich, abwechselnd Analysen in beiden Filterbechern durchzuführen, die getrennt befüllt werden können. Die jeweils abgeschiedene Masse entspricht dabei dem Betrag der Unwuchtänderung zum vorigen Zustand, d. h. entweder zur leeren Zentrifuge oder zur vorangegangenen Analyse. Damit ist es möglich die Geschwindigkeit der Analysen weiter zu erhöhen und so dem Muss-Kriterium „schnelle Analyse“ gerecht zu werden.

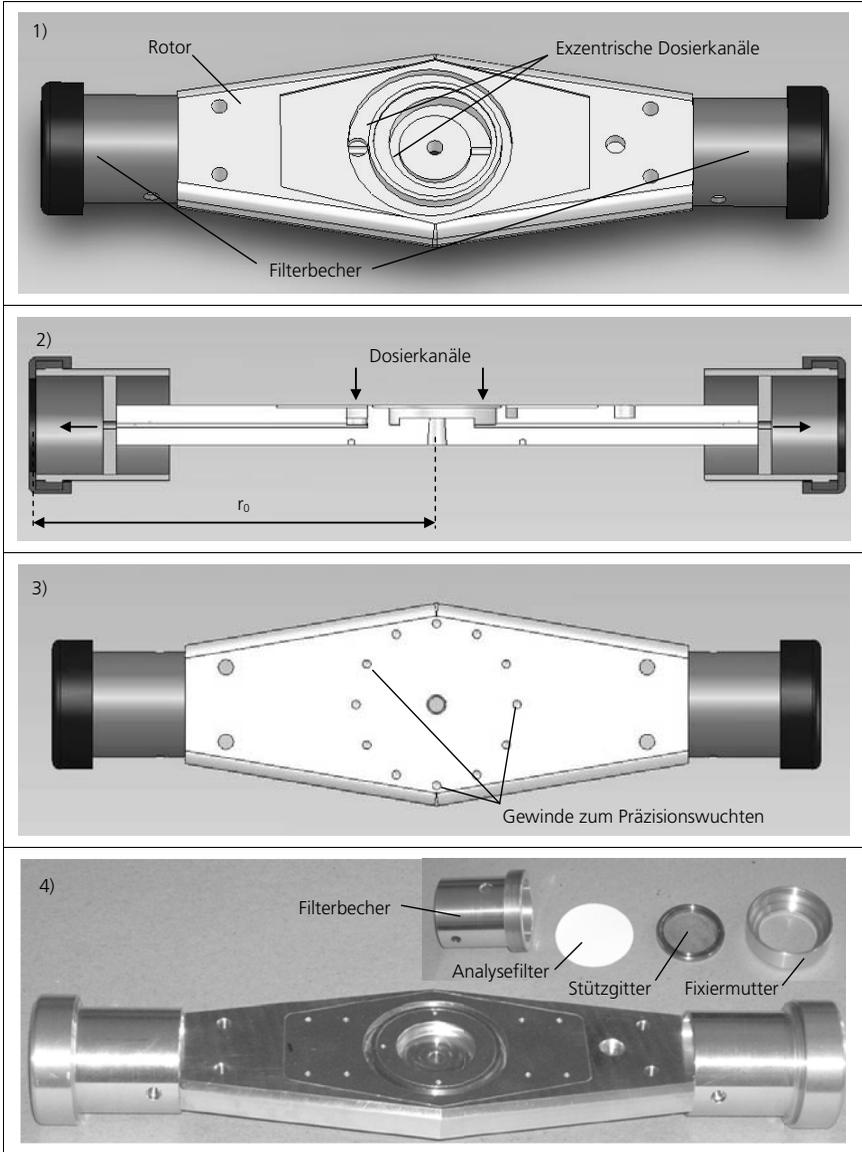


Abbildung 5-13 Rotor mit Filterbechern

Die Becher sind so ausgelegt, dass sie zur Aufnahme von Standardfiltermembranen mit einem Durchmesser von 47 mm geeignet sind. Um das Präzisionsauswuchten des Rotors zu erleichtern ist der Rotor auf der Unterseite mit 12 auf einem Kreis angeordneten Gewindebohrungen versehen, in die bei Bedarf kleine Auswuchtmassen eingeschraubt werden können.

5.8 Realisierung der Analysezentrifuge

Die beiden Muss-Kriterien „Kompatibilität zu Standards“ und „Vergleichbarkeit der Ergebnisse“ führten zur Auswahl einer Filterzentrifuge als Basis für die Entwicklung eines neuen, schnellen Verfahrens zur Feststoffbestimmung in Flüssigkeiten. Um die Geschwindigkeit der Analysen zu erhöhen (Muss-Kriterium) und gleichzeitig eine möglichst hohe gravimetrische Auflösung zu erreichen (Soll-Kriterium) wurden die vorangegangenen Berechnungen und Analysen (Kapitel 5.2 bis 5.7) durchgeführt. Mit demselben Ziel wurden im Laufe des Entwicklungsprozesses in Vorversuchen mehrere Aufbauten aus Aluminium-Konstruktionsprofilen getestet. Diese erbrachten nicht die gewünschten Ergebnisse. Die Systeme zeigten aufgrund der zu geringen Masse, Steifigkeit und Dämpfung sehr viele nicht beherrschbare Eigenfrequenzen, deren Resonanzen das Messsignal empfindlich störten. Aus diesen Erfahrungen und mit den Überlegungen aus Kapitel 5.6 wurden für den letztendlichen Versuchsaufbau folgende Komponenten kombiniert.

Als **Sockel** für die Analysezentrifuge wurde das Grundgestell einer Horizontalwuchtmachine der Fa. SCHENCK RoTec mit einer Masse von 440 kg verwendet. Der Sockel besteht aus Polymer-Beton und besitzt neben der großen Masse eine sehr hohe Dämpfung. Dadurch ist eine wirkungsvolle Abkopplung der rotierenden Elemente der Zentrifuge von Gebäudeschwingungen und eine Vermeidung von Schwingungen und Resonanzen des Zentrifugengestells sichergestellt.

Die Verbindung zwischen dem starren Teil des Sockels und dem schwingenden Teil aus Rotor und Antrieb bildet eine **Wuchtbrücke** aus Stahl, ebenfalls von der Fa. SCHENCK RoTec. In Abbildung 5-15 1) ist der Aufbau dieses Bauteils ersichtlich: Eine zentrale Trägerplatte bildet die Aufnahme für die Spindel und den Rotor (siehe Abb. 5-15 2), ebenso ist der Träger für den Motor dort verschraubt. Die Stege zum äußeren Rahmen, der fest mit dem Sockel verschraubt ist, bilden die eigentlichen Federelemente des schwingenden Systems. Aufgrund der starren Ausführung dieser Stege in Stahlguss ergibt sich eine hohe Eigenfrequenz, die die Messung der Unwucht erregten Analysesignale nicht durch Resonanzen beeinflusst. In die Wuchtbrücke integriert sind die Schwingungssensoren zur Aufnahme der Messsignale, deren Auswahl und Auswertung Teil der Methode zur Durchführung von Analysefiltrationen ist und in Kapitel 6.2.2 beschrieben wird.

Die Basis für den **Antrieb** bildet ein Drehstrom-Servo-Synchronmotor der Fa. Georgii Kobold mit einer Maximaldrehzahl von 6000 Umdrehungen pro Minute.

Zur Lagerung für den Rotor wird eine GMN-Präzisionsspindel verwendet, die für Fremd-antrieb ausgelegt ist und vorgespannte Lager beinhaltet. Die **Spindel** hat maßgeblichen

Einfluss auf die erreichbare minimale Exzentrizität des rotierenden Systems und somit auf die erreichbare Wuchtgüte. Überlegungen, ob an dieser Stelle ein Magnetlager eingesetzt werden könnte, wurden wieder verworfen: Magnetlager besitzen konzeptbedingt aufgrund der hohen Laufruhe und der aktiven Regelung ideale Voraussetzungen für den Einsatz in einer Analysezentrifuge. Um die Regelung der Lagerung zu steuern, müssen ständig alle Informationen über Lage und Geschwindigkeit der Achse gemessen werden /Steffen 2004/. D. h. es können auch die Informationen zu Kräften, die durch eine Unwucht hervorgerufen werden, direkt aus der Lagersteuerung gewonnen werden. Für den Einsatz in Auswuchtmaschinen und damit auch in der zu bauenden Analysezentrifuge bringen sie allerdings keine Vorteile, die nicht mit einer konventionell gelagerten Präzisionsspindel und entsprechender Unwuchtmesstechnik ebenfalls gegeben sind /Buschbeck 2006/. Im Preis liegen Magnetspindeln um ein Vielfaches höher als konventionell gelagerte Spindeln, so dass ihr Einsatz eine Analysezentrifuge enorm verteuert und das neue Verfahren damit weniger attraktiv für den industriellen Einsatz macht.

Die **Kraftübertragung** von Motor zu Rotor erfolgt über einen Riemenantrieb. Als Antriebsriemen wird ein Poly-V-Riemen verwendet, dessen Nuten längs der Laufrichtung angeordnet sind. Im Unterschied zu Riemen, die ein Zahnprofil auf der Innenseite quer zur Laufrichtung besitzen, laufen diese Poly-V-Riemen sehr viel ruhiger und bringen keine eigenen Frequenzen in das schwingende System. Bei Zahnriemen findet man im Schwingungsspektrum unerwünschte Frequenzen, die der Rotordrehzahl multipliziert mit der Zähnezahl des Riemens entsprechen.

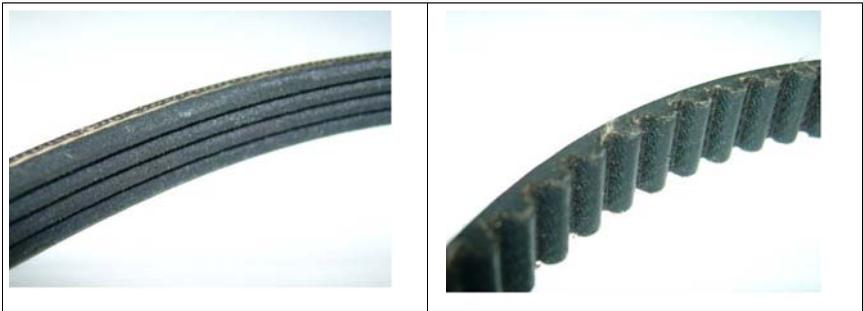


Abbildung 5-14 links Poly-V-Riemen, geeignet; rechts Zahnriemen, ungeeignet

Die Riemenscheiben auf der Achse des Motors und der Spindel sind mit unterschiedlichen Durchmessern ausgeführt. Durch diese Übersetzung kann zum einen die Drehzahl des Rotors über die Motordrehzahl hinaus erhöht werden, zum anderen wird die Motor- und die Rotordrehzahl getrennt. Dies bringt für die Schwingungsanalyse den Vorteil, dass etwaige störende Einflüsse des Motors durch die unterschiedliche Dreh-Frequenz klar von den Schwingungen des Rotors zu unterscheiden sind.

Der Aufbau und die Funktion des **Rotors** wurden bereits in Kapitel 5.7 beschrieben. Da bei den notwendigen hohen Drehzahlen auf den Rotor sehr große Zentrifugalkräfte wir-

ken aber gleichzeitig nach Kapitel 5.4 die Masse so gering wie möglich gehalten sein sollte, wird für den Bau die Aluminiumlegierung AlZn5Mg3Cu verwendet. Sie zeichnet sich trotz der geringen Dichte von $2,78 \text{ g/cm}^3$ durch eine sehr hohe Zugfestigkeit von 430 N/mm^2 aus, die bereits im Bereich von Baustählen liegt.

Abbildung 5-15 3) zeigt neben dem Auffangbehälter, der Teil des Sicherheitskonzepts (siehe Kapitel 6.1) ist, die **Medienversorgung** zur Flüssigkeitsdosierung für den Rotor. Zu erkennen ist die zweigeteilte Struktur, die der Zudosierung für die beiden Filterbecher entspricht. Mit Hilfe dieses Systems ist es möglich, sowohl die zu analysierende Suspensionsprobe als auch die Spül- und Trockenflüssigkeit während der laufenden Rotation zu dosieren und so einen komprimierten und damit schnellen Analyseablauf zu realisieren. Die Funktion im Detail wird in Kapitel 6.5 beschrieben.

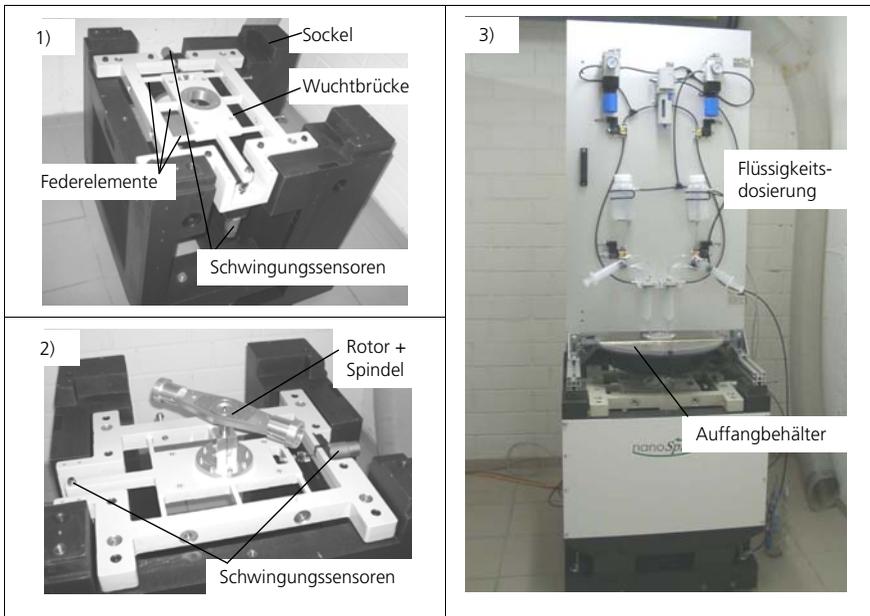


Abbildung 5-15 Versuchsaufbau Analysefilterzentrifuge

Sowohl für den Filtrationsdruck, die Höhe des Messsignals als auch für die Entfeuchtung des Filterkuchens ist eine große Zentrifugenzahl $C=r_0\omega^2/g$ entscheidend. Da der Radius linear, die Drehzahl aber quadratisch eingeht, ist die Steigerung der Drehzahl sehr viel effizienter als die Vergrößerung des Rotors. Weiterhin erhöht ein großer Rotor den Platzbedarf, die rotierende Masse und die schwingende Gesamtmasse.

6 Entwicklung einer Methode zur Durchführung von Analysefiltrationen

6.1 Entwicklungsschritte

Die Methode beschreibt, wie mithilfe der realisierten Analysezentrifuge schnelle und reproduzierbare Filtrationen durchzuführen sind und die Feststoffrückstände gravimetrisch analysiert werden. Abbildung 6.1 zeigt die Vorgehensweise und die einzelnen Entwicklungsschritte zur Erarbeitung dieser Methode.

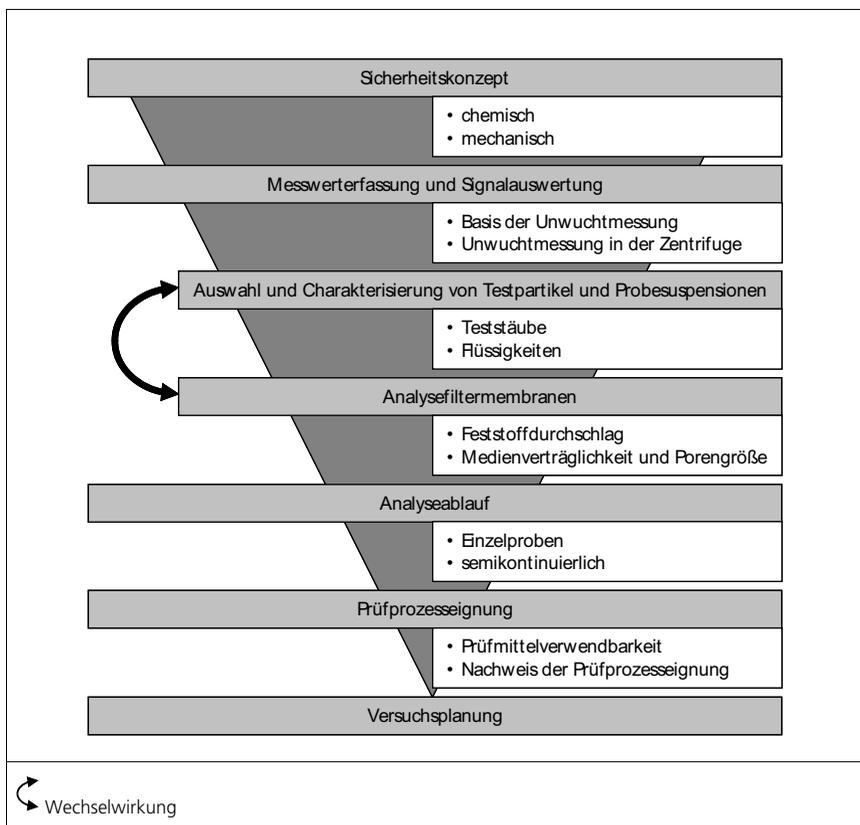


Abbildung 6-1 Entwicklungsschritte der Methode zur Durchführung von Analysefiltrationen

6.2 Sicherheitskonzept

Aus den Analysen in Kapitel 3.1.1 und 5.3, insbesondere durch die Handhabung von brennbaren Flüssigkeiten sowie durch die Auslegung des Analyseverfahrens als schnell rotierende Zentrifuge, ergeben sich drei Bereiche, die für die Sicherheit des Bedieners von Bedeutung sind:

- Schutz vor Chemikalien (Flüssigkeiten und Dämpfen)
- Explosionsschutz
- Mechanischer Schutz

Während der Filtration und bei der Entfeuchtung wird Filtrat aus den Filterbechern nach außen abgeschleudert. Diese Flüssigkeit wird mithilfe einer Auffangwanne gesammelt (siehe Abb. 6-2). Die Auffangwanne ist mit einem transparenten Deckel versehen, der zum einen die Wanne abschließt, zum anderen die Beobachtung des Rotors mit einer Kamera zulässt. Eine weitere Funktion dieses Deckels ist die Aufnahme der beiden Dosierkanülen, über die die Analyse- und Spülflüssigkeiten in den drehenden Rotor eingespritzt werden können. Die Halterung der Auffangwanne befindet sich dabei am Sockel der Zentrifuge. Ein direkter Kontakt zum rotierenden oder schwingenden System der Zentrifuge besteht nicht. Diese Kapselung des Rotors übernimmt neben dem Auffangen der abgeschleuderten Flüssigkeit noch eine weitere Aufgabe: Den Explosionsschutz. Dabei wird der Behälter über einen Anschluss mit einem Inertgas gespült und gleichzeitig mit einem leichten Unterdruck abgesaugt. Diese Inertgasatmosphäre sorgt während der Analyse dafür, dass trotz der Anwesenheit von Aerosolen oder Gasen von brennbaren Flüssigkeiten nie ein zündfähiges Gasgemisch entsteht. Diese Sicherheitsmaßnahme erfolgt in Anlehnung an die Unfallverhütungsvorschrift – Zentrifugen – der gesetzlichen Unfallversicherung /GUV 1997/. Als Inertgas kann beispielsweise Stickstoff verwendet werden. Es besteht aber auch die Möglichkeit, die Auffangwanne mit Helium zu spülen. Dies hat neben der Wirkung als Schutzgas noch einen entscheidenden Vorteil: Durch die geringe Dichte des Heliums, sinkt der Luftwiderstand des Rotors bei der Drehung (siehe Formel 6-1) /Gerthsen 1986/, die Turbulenzen werden reduziert und der Lauf des Rotors ruhiger. Dies wirkt sich positiv auf die Unwuchtmessung aus.

$$F_R = \frac{1}{2} c_w \rho v^2$$

Formel 6-1

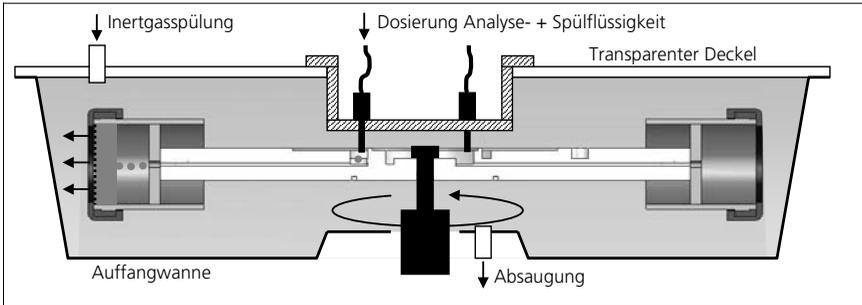


Abbildung 6-2 Schnitt durch den Auffangbehälter

Die Abschätzung des mechanischen Gefährdungspotentials, z. B. durch sich vom Rotor lösende Teile, erfolgt in Anlehnung an DIN ISO 7475 Mechanische Schwingungen – Auswuchtmaschinen – Verkleidung und andere Schutzmaßnahmen für die Messstation /DIN ISO 7475 2004/. Dabei muss sichergestellt werden, dass etwaige Bruchstücke des rotierenden Systems mit projektilartigen Geschwindigkeiten, sicher zurückgehalten werden, um Personenschäden zu vermeiden. Es liegt nahe, diese mechanische Schutzfunktion ebenfalls in die Rotorkapselung zu integrieren, was dem Kann-Kriterium „Kompaktheit“ entsprechen würde. Um aber den Versuchsaufbau flexibel zu gestalten und die Zugänglichkeit der Zentrifuge für Wartung, Justage- und Umbauarbeiten zu verbessern, wurde eine andere Lösung präferiert (siehe Abb. 6-3). Der Standort der Zentrifuge wird durch eine mit Sand gefüllte Wand vom Arbeitsplatz des Bediener getrennt. Dadurch wird ausgeschlossen, dass Teile der Zentrifuge auf direktem Weg den Bediener treffen können. Weiterhin wird durch eine dämpfende Verkleidung der Seitenwand sichergestellt, dass umher fliegende Teile auch auf dem indirekten Weg in den Arbeitsbereich des Bediener, wirkungsvoll abgebremst werden. Während des Stillstandes bleibt die Zentrifuge von allen Seiten gut zugänglich. Die Überwachung und Steuerung der Zentrifuge durch den Bediener erfolgt während des Betriebs über einen Monitor am Arbeitsplatz.

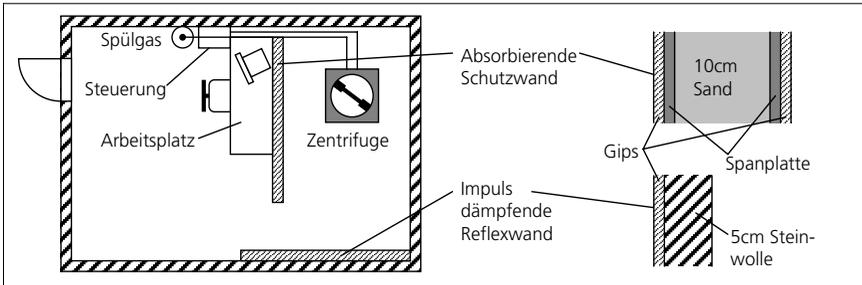


Abbildung 6-3 Räumliches Sicherheitskonzept für die Aufstellung der Analysezentrifuge

6.3 Messwerterfassung und Signalauswertung

6.3.1 Basis der Unwuchtmessung

Bei Körpern mit einer dreidimensionalen räumlichen Ausdehnung, wie einer Welle beispielsweise, ist das **Auswuchten in zwei Ebenen** notwendig, um die Deviationsmomente im Trägheitstensor zu eliminieren. Diese führen bei freier Drehung zu Nutation, bei Drehung um eine gelagerte Achse zu Lagerkräften und/oder zur Verwindung des Rotors.

Wie in Kapitel 5.7 ersichtlich, ist der Rotor der Filterzentrifuge so konstruiert, dass die Rotationsachse mit seiner Hauptträgheitsachse übereinstimmt, bis auf einen leichten Parallelversatz, der durch eine nicht vermeidbare fertigungsbedingte Unwucht hervorgerufen wird. D. h. im Trägheitstensor des Rotors treten keine Deviationsmomente auf. Aufgrund dessen und der annähernd zweidimensionalen Massenverteilung bei der Rotation ist das **Auswuchten in einer Ebene** ausreichend. Dadurch wird die Rotationsachse mit der Hauptträgheitsachse zur Deckung gebracht. Bei der Rotation treten so im idealisierten Fall keine Kräfte in den Achsenlagern auf.

Eine im Rotor entstehende Unwucht, wie durch einen Feststoffrückstand im Filter verursacht, führt zu einer sinusförmig umlaufenden Kraft, die zur Anregung des Systems führt, wie in Kapitel 5.4 beschrieben. Zur Auswertung dieser Anregung wird eine Methode aus der Schwingungsanalyse verwendet – die Fourier-Transformation.

$$F(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} f(t) e^{-i\omega t} dt \quad \text{Formel 6-2}$$

Durch Multiplikation der Zeitfunktion $f(t)$, die hier dem Unwuchtsignal entspricht, mit dem periodischen Term $e^{-i\omega t}$ und Integration über die Zeit erhält man das Frequenzspektrum $F(\omega)$. Bei einer einfachen Sinusschwingung (siehe Abb. 6-4) ergibt sich nach der Fourier-Transformation eine einzelne Linie bei der Frequenz des Sinus. Die Höhe dieses Signals im Frequenzraum entspricht der Maximalamplitude der Schwingung und stellt damit den Messwert dar, der mit der Masse des Filtrationsrückstandes korreliert.

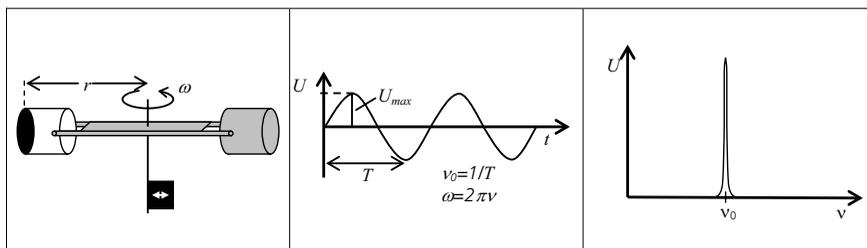


Abbildung 6-4 Umlaufende Masse, Unwuchtsignal und Transformation in den Frequenzraum

Bei der diskreten Fourier-Transformation (DFT) oder Fast Fourier Transformation (FFT), die in der Nachrichtentechnik entstanden ist und in der Signal-, Sprach- und Bildanalyse eingesetzt wird, erfolgt die Analyse rechnergestützt. Hierbei wird das analoge Signal zum Zweck der harmonischen Analyse abgetastet und digitalisiert. Die Abtastfrequenz und die Zahl der abgetasteten Werte legt dabei die spektrale Auflösung fest /Fischer/.

Dieses Verfahren wurde in die allgemeine Messtechnik übernommen und wird zur Beurteilung von elektrischen und nichtelektrischen Größen eingesetzt. Ein Anwendungsgebiet ist z. B. die Überwachung, Schadensfrüherkennung und Diagnose von Maschinen mit rotierenden Teilen oder die Kontrolle von verfahrenstechnischen Kreisläufen, in denen Medien mit großer Geschwindigkeit umgewälzt werden und die Einbauten in den Rohrleitungen und Behältern zu Schwingungen anregen.

6.3.2 Unwuchtmessung in der Analysefilterzentrifuge

Zur Aufnahme der Unwucht induzierten Schwingungen können verschiedene Typen von Sensoren verwendet werden /Schäfenacker 2003/. Dabei können entweder Lageinformationen des Rotorträgers ausgewertet werden, beispielsweise mit kapazitiven oder optischen Sensoren erfasst werden oder Kräfte bzw. Beschleunigungen mit Piezo-Sensoren. Die in Summe besten Eigenschaften im Hinblick auf den Einsatz in der Analysezentrifuge haben induktive Sensoren, die zwischen dem schwingenden Rotorträger und dem starren Rahmen des Maschinensockels angebracht sind (siehe Abb. 6-5). Der Vorteil dieser Sensoren ist die relative Messung der Beschleunigung, d. h. es werden nur Messsignale induziert, wenn sich Rotorträger und Sockel relativ zueinander bewegen. Einflüsse, die auf das Gesamtsystem Zentrifuge wirken, wie etwa Gebäudeschwingungen, werden somit nicht erfasst und sind keine Quelle für Störeinflüsse. Das kann z. B. bei Beschleunigungssensoren auf Piezo-Basis, die am Rotorträger fixiert sind, nicht sichergestellt werden.

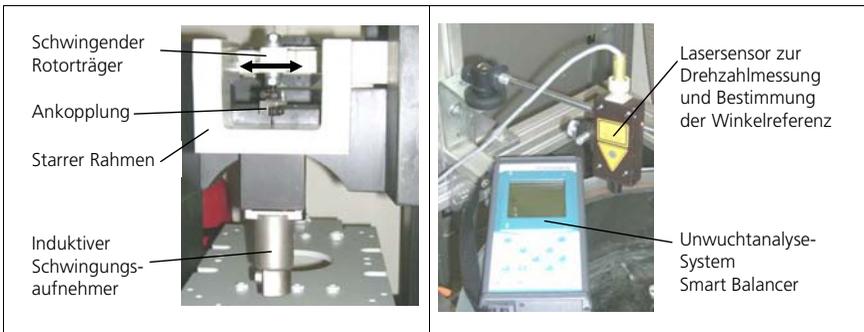


Abbildung 6-5 Schwingungsaufnehmer (links) und Schwingungsanalyse-System (rechts)

Um eine möglichst hohe Auflösung der Messtechnik zu ermöglichen (Soll-Kriterium) wird für die Aufzeichnung und Auswertung der Sensordaten ein „Smart Balancer“ der Fa. SCHENCK RoTec GmbH, ein Gerät für das Betriebsauswuchten, eingesetzt /SCHENCK

2008/. Durch die phasenbezogenen Wechselspannungsmessung, können Unwuchten nach Größe und Winkel bestimmt werden, was eine einfache und präzise Analyse von Unwuchten in der Zentrifuge ermöglicht. Damit geht der Informationsgehalt dieser Messungen über die in Kapitel 6.2.1 erörterte Fourier-Transformation hinaus. Zur Messung der Drehzahl und als Trigger für die Phasenmessung dient ein laseroptischer Referenzempfänger. Um ein definiertes Reflexionssignal zu erhalten wird eine Licht streuende Markierung am Rotor angebracht. Diese Markierung dient ebenso als Bezug für die Messung der Phase der Unwucht, d. h. des Winkels den die Richtung der Unwucht mit der gedachten Verbindungslinie aus Reflexmarke und Drehachse bildet. Für die weitere Untersuchung der Zentrifuge sowie für die gravimetrische Bestimmung der Filtrationsrückstände stehen im Gerät zahlreiche Analyse- und Diagnoseoptionen zur Verfügung, wie eine Oszilloskop-Funktion oder die Messung von Schwingungsamplituden.

6.4 Auswahl und Charakterisierung von Testpartikeln und Probesuspensionen

Für das Rückhaltevermögen einer Filtration und damit für das Ergebnis der gravimetrischen Analysen ist das Zusammenspiel von Partikelgrößenverteilung in der Suspension und Porenweite und Porenstruktur der Analysemembran die entscheidende Größe, wie dies bereits in Abbildung 6-1 vermerkt ist. Um die Kriterien „vergleichbare Ergebnisse“ (muss) und „hohe Auflösung (soll)“ für die Filterzentrifuge zu erfüllen, muss diese Wechselwirkung zwischen Partikeln und Filtermembran in der Methode zur Durchführung von Analysefiltrationen berücksichtigt werden.

6.4.1 Testpartikel

Als Testpartikel für Suspensionen sind zwei Arten von Partikeln etabliert /Ernst 2008/:

- Ideal runde Polystyrol- (Latex-) Partikel, die in sehr engen Größenfraktionen herstellbar sind und überwiegend als monodisperse Kalibrierpartikel für optische Streulicht-Partikelzähler im (Sub-) Mikrometerbereich eingesetzt werden.
- Polydisperse Teststäube, die nach ISO 12103-1 hinsichtlich Partikelgrößenverteilung in vier verschiedenen Stufen eingeteilt sind, von ultra fine bis coarse (siehe Abb. 6-6) /ISO 12103-1 1997, Powder Technology 2008/. Sie werden ebenfalls zur Kalibrierung von Partikelzählern auch im Extinktionsbereich eingesetzt aber ebenso für Filtertests zur Bestimmung der Beta-Werte (Verhältnis von anströmseitiger zu abströmseitiger Partikelzahl).

Das Ziel bei der Entwicklung der Methodik ist, die Analysefiltrationen unter möglichst realitätsnahen Bedingungen testen zu können. Da es sich bei Kontaminationspartikeln in realen Flüssigkeiten in aller Regel um ein Gemisch unterschiedlichster Partikelgrößen aus verschiedenen Quellen (Bauteil, Bearbeitung, Abrieb, Umgebung) handelt und damit nicht um Partikel nur einer definierten Größe, scheiden die monodispersen Latex-Partikel für Testzwecke aus. Für die Versuche im Rahmen dieser Arbeit verbleiben demnach die Teststäube, die es nach ISO 12103-1 in vier verschiedenen Graduierungen gibt.

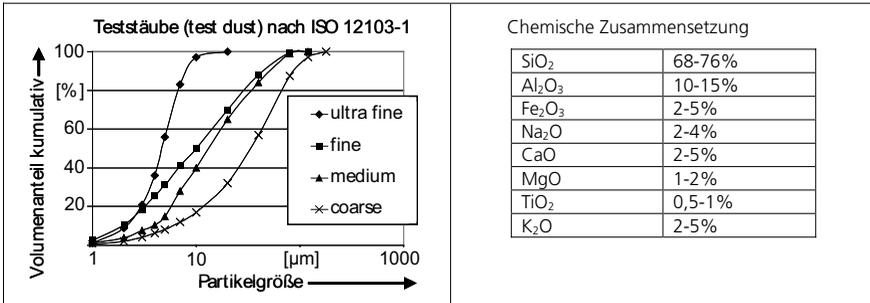


Abbildung 6-6 Teststäube nach ISO 12103-1

Von den vier Teststäuben mit unterschiedlichen Partikelgrößenverteilungen erfüllt der **Fine-Test-Dust (FTD)** die gestellten Anforderungen am besten. Dieser Teststaub zeigt eine flache Partikelgrößenverteilung (Abb. 6-6), d. h. es sind sowohl große Partikel in nennenswertem Umfang enthalten (im Gegensatz zum Ultra-Fine-Test-Dust), als auch die für die Filtration kritischen kleinen Partikel in hoher Zahl (im Gegensatz zu Medium und Coarse-Test-Dust).

6.4.2 Flüssigkeiten

Die Medien, die für Testzwecke ausgewählt werden, sollten ein relativ breites Spektrum an Eigenschaften derjenigen Flüssigkeiten abdecken, die in Kapitel 3.1.1 als relevant für Sauberkeitsanalysen identifiziert wurden.

Um den Umfang der durchzuführenden Versuche einzugrenzen, soll zunächst geklärt werden, welchen Einfluss die Flüssigkeiten auf die Filtration und deren Ergebnis haben. Nach Kapitel 5.2 gehen die Dichte und die Viskosität der Flüssigkeit in die Filtrations- und Spülzeiten ein, nach Kapitel 5.3 die Dichte und die Oberflächenspannung in den Entfeuchtungsverlauf. Für die Trocknung der Filter sind die Trocknungszahlen der Spülflüssigkeiten ausschlaggebend.

In Tabelle 6-1 sind filtrationsrelevante Parameter für einige Flüssigkeiten aufgeführt, an denen Sauberkeitsanalysen durchgeführt werden und die als mögliche Testflüssigkeiten für die Erstellung von Modellsuspensionen in Frage kommen. Die angegebenen Werte beziehen sich dabei auf 20 °C. Bei den Kohlenwasserstoffen Benzin, Diesel, Petroleum und Öl handelt es sich nicht um Reinstoffe, sondern um Gemische verschiedener Stoffe (z. B. Siedefraktionen), die noch mit Additiven angereichert sein können. Je nach Rezeptur, können auch diese Parameter schwanken. Die hier angegebenen Daten verstehen sich lediglich als Richtwerte, die die etwaige Größenordnung der Parameter visualisieren sollen. Petroleum steht dabei stellvertretend für die im Vergleich zu Benzin etwas langkettigeren Isoparaffin-Gemische, die in der Bauteilsauberkeitsanalyse als Kaltreiniger verbreitet sind.

	Dichte [g/cm ³]	Dynamische Viskosität [mPa s]	Oberflächen- spannung [mN/m]
Wasser	1,00	1,00	72,8
Ethanol	0,79	1,19	22,6
Isopropanol	0,78	1,98	21,4
Benzin	0,72-0,78	0,65	21,9
Diesel	0,83	1,7-2,8	-
Petroleum	0,74-0,84	0,65	~20
Öl (Motor-)	~0,8	100-600	-
Bremsflüssigkeit	1,04-1,08	1,5	-

Tabelle 6-1 Filtrationsrelevante Parameter von Flüssigkeiten

Die Werte für die Dichte der Flüssigkeiten liegen zwischen ca. 0,7 - 1,1 g/cm³ in einem sehr engen Bereich ebenso wie die dynamischen Viskositäten von ca. 0,65 - 2,8 mPa s. Lediglich die Öle, mit ihren sehr viel höheren Viskositäten von > 100 mPa s, heben sich deutlich hervor. Allerdings werden Öle gerade deshalb für die gravimetrische Analyse mit Benzin beispielsweise verdünnt, um die Viskosität zu senken und überhaupt eine Filtrierbarkeit mit kleinen Porenweiten zu ermöglichen. Aus diesem Grund scheiden Öle als Testflüssigkeiten aus.

Bei den Werten für die Oberflächenspannung liegen viele der Kohlenwasserstoffe und Alkohole im Bereich von 20 mN/m. Wasser mit einem Wert von 72,8 mN/m hebt sich davon deutlich ab.

Fazit: Die filtrationsrelevanten Parameter der potentiellen Testflüssigkeiten liegen sehr eng beieinander. Dies lässt erwarten, dass der Parameter „Testflüssigkeit“ keine signifikanten Auswirkungen auf die Ergebnisse der Analysefiltrationen zeigen wird. Deshalb ist es sinnvoll sich auf zwei Testflüssigkeiten zu beschränken:

- **Wasser** als Medium für die Testsuspension
- **Ethanol** als Spül- und Trockenflüssigkeit

6.4.3 Charakterisierung der Probesuspensionen

Erstellung der Testsuspensionen

Da für die gravimetrische Analyse die Masse des Feststoffes in der Flüssigkeit die relevante Größe für die Messung darstellt, erfolgt auch die Erstellung der Testsuspensionen durch Einwiegen. Dazu wird die für den Versuch ausgewählte Menge an Feststoff (hier ISO-FTD) in einem Becherglas auf einer 5-stelligen Analysewaage auf 0,1 mg genau eingewogen. Anschließend wird die benötigte Menge an Testflüssigkeit zudosiert. Die Bestimmung der Menge an Testflüssigkeit kann dabei volumetrisch, z. B. über die Dosierung mit einer Spritze oder ebenfalls durch Einwiegen, erfolgen. Der nächste Schritt ist die Homogenisierung der Partikel in der Flüssigkeit, das heißt das Aufbrechen von losen Agglomeraten und die Gleichverteilung der Partikel im Flüssigkeitsvolumen. Dazu können verschiedenste Verfahren und Gerätschaften eingesetzt werden, vom einfachen Rühren über Homogenisieren mittels Rotor-Stator-Dispergatoren bis hin zu entsprechenden druckbeaufschlagten Strömungskanälen für die Dispergierung nanoskaliger Agglomerate /Wengeler 2004/. Ziel ist es dabei, durch Strömungskräfte Spannungen zu erzeugen, die zum Aufbrechen der Agglomerate geeignet sind, ohne die Primärpartikel der Suspension zu zerstören und damit weiter zu zerkleinern. Um das Verschleppen von Partikeln aus der Flüssigkeit durch Eintauchen eines Dispergierwerkzeuges zu verhindern, werden die Testsuspensionen durch Beschallen der Bechergläser im Ultraschallbad homogenisiert. Die dazu notwendigen Kräfte und Spannungen werden durch Kavitation in der Testflüssigkeit erzeugt. Die Reinigung und das Rückspülen von Partikeln vom Dispergierwerkzeug in die Testsuspension entfallen damit.

Charakterisierung

Nach der Erstellung sind die Testsuspensionen, wie im vorigen Abschnitt beschrieben, durch ihre **Feststoffmasse** und die **Flüssigkeitsmenge** und damit über den prozentualen **Feststoffgehalt** charakterisiert. Wird eine reale Suspensionsprobe aus der Fertigung oder dem Betrieb eines Aggregats als Testsuspension verwendet, muss der Feststoffgehalt durch eine regelwerkskonforme Vakuumfiltration erfolgen.

Eine weitere wichtige Größe, die auf das Filtrationsverhalten der Suspension einen entscheidenden Einfluss hat, ist die **Größenverteilung** der suspendierten Feststoffpartikel. Bei Verwendung von ISO-FTD, wie in Kapitel 6.4.1 beschrieben, ist die Partikelgrößenverteilung bekannt und genormt. Werden reale Flüssigkeitsproben als Testsuspensionen eingesetzt oder soll für sie eine Filtrationsprozedur erarbeitet werden, muss die Partikelgrößenverteilung bestimmt werden. Dafür eignen sich Verfahren, wie sie im Kapitel „Stand der Technik“ beschrieben sind, also insbesondere Geräte, die mit statischer oder dynamischer Lichtstreuung arbeiten. Abbildung 6-7 3) zeigt das Analyseergebnis einer Motorölprobe deren Partikelgrößenverteilung durch die suspendierten Dieselrußpartikel mit einem scharfen Maximum bei ca. 100 nm dominiert wird. Mit Kenntnis dieser Partikelgrößenverteilung können geeignete Analysefiltermembranen eingegrenzt werden, wenn diese nicht durch ein Regelwerk bereits festgeschrieben sind.

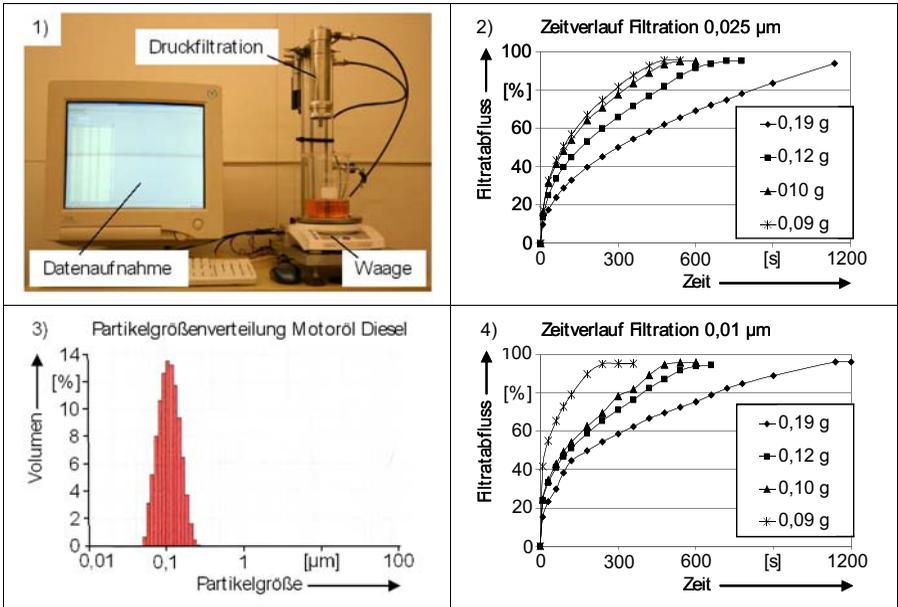


Abbildung 6-7 Charakterisierung von Filtrationen über den Zeitverlauf

Die maximale Information in Bezug auf die gravimetrische Analyse lässt sich abschließend durch die **Untersuchung des Filtrationsverlaufs** in Verbindung mit einer ausgewählten Filtermembran gewinnen. Dazu eignet sich ein Versuchsaufbau, wie er nach VDI 2762 zur Bestimmung von Parametern der Kuchenbildung eingesetzt wird. Wie in Abbildung 6-7 1) gezeigt, besteht der Aufbau aus einer Druckfiltrationseinheit, einer Waage zur Messung des Filtratabflusses sowie einer Einheit zur zeitaufgelösten Aufnahme der Waagenwerte. Mit diesem Aufbau können Filtrationszeitverläufe aufgenommen werden, wie sie in Abbildung 6-7 2) und 4) für Filtrationen an Dieselölproben durchgeführt wurden. Diese Kurven können wie in Kapitel 5.2.1 beschrieben, hinsichtlich der Parameter Kuchenwiderstand und Filtermediumwiderstand ausgewertet werden. Sie geben aber auch ohne weitere Auswertung einen Eindruck vom Verlauf der Filtrationen und vom Einfluss verschiedener Parameter. So lässt sich in beiden Abbildungen der Einfluss der Einwaage, also des Feststoffgehaltes, auf die Filtrationszeiten erkennen. Ein Vergleich der beiden Abbildungen zeigt den Einfluss verschiedener Analysemembranen (0,025 µm und 0,1 µm Porenweite) auf den Zeitverlauf. Wie zu erwarten, zeigt der Filter mit der größeren Porenweite tendenziell einen schnelleren Filtrationsverlauf. Allerdings relativiert sich dieser Effekt bei höheren Feststoffgehalten. Bei einer Einwaage von 0,19 g zeigt sich zwar anfangs eine höhere Filtrationsgeschwindigkeit, die aber im weiteren Verlauf stark abnimmt und letztendlich zur selben Filtrationszeit führt (1200 s) wie bei der Verwendung der 0,025 µm-Membran. Die höhere Filtrationsgeschwindigkeit bei der Membran mit größte-

rer Porenweite wird allerdings mit einem höheren Feststoffdurchschlag, wie er im nächsten Kapitel diskutiert wird, verbunden sein. Diese Partikel gehen der gravimetrischen Analyse verloren.

6.5 Selektion geeigneter Analysefiltermembranen

Wie aus Tabelle 3-2 in Kapitel 3.3 ersichtlich, sind in einigen Regelwerken zur gravimetrischen Analyse die zu verwendenden Analysefilter bereits vorgegeben. In diesem Fall sind weitere Überlegungen zu deren Auswahl nicht notwendig. Es ist aber in den meisten Fällen möglich, andere Filter einzusetzen, wenn dies technisch begründet ist, muss dann aber dokumentiert werden. Gerade bei den beiden aktuellsten Regelwerken zur Sauberkeitsanalyse an Bauteilen der ISO 16232-6 und dem VDA Band 19 /ISO 16232-6 2007, VDA 2005/ liegt es in der Verantwortung des Anwenders, geeignete Analysefilter auszuwählen und einzusetzen. Dies liegt an den in Kapitel 2.1.1 beschriebenen unterschiedlichen Sauberkeitsanforderungen an die im Automobil zum Einsatz kommenden Bauteile.

In der industriellen Filtrationstechnik werden die Porenweiten der Filter gerade so groß gewählt, dass das durchtretende Medium (das Permeat) der gewünschten oder technisch notwendigen Reinheit bzw. Reinheitsklasse entspricht /Hydac 2004/. Weitere wichtige Parameter sind eine lange Filterstandzeit und ein geringer Druckverlust, um möglichst kostengünstig zu arbeiten.

Bei der Analysefiltration hingegen muss sichergestellt werden, dass die zu detektierenden Partikel vollständig zurückgehalten werden. Da für Analysefiltermembranen keine β -Werte (= Rückhalterate bei spezifizierter Partikelgröße) verfügbar sind und die angegebenen Porengrößen oft nicht mit einer realen, geometrischen Porengröße im Sinne einer Maschenweite identisch sind (vgl. Abschnitt 6.5.2), muss die geeignete Analysemembran im Experiment bestimmt werden, sofern sie nicht durch eine entsprechendes Regelwerk vorgeschrieben ist.

Da bei großtechnisch eingesetzten Filtrationen stets die Wirtschaftlichkeit und Ressourcenschonung im Vordergrund steht, werden zur Auslegung dieser Prozesse umfangreiche und zeitaufwändige Tests im Labor- oder Technikumsmaßstab durchgeführt. Aufgrund der Vielfalt von Suspensionen und Filtermedien, der vielen Filtertypen und Testapparaturen, der unterschiedlichen Betriebsbedingungen aber vor allem wegen der komplexen physikalischen Vorgänge bei der Kuchen bildenden Filtration (Bildung, Pressung, Waschung und Entfeuchtung des Filterkuchens) dominiert hier die rein empirische Vorgehensweise /Nicolauou 2003/. Um den experimentellen Aufwand zu reduzieren und Filtrationsprozesse besser planbar zu machen, werden verstärkt Computer gestützte Berechnungsprogramme und Simulationen eingesetzt bzw. entwickelt. So kann beispielsweise die Berechnung von Sedimentations- und Filtrationsprozessen über die numerische Lösung von entarteten, nicht linearen, partiellen Differenzialgleichungen (hyperbolisch-parabolisch) erfolgen /Bürger 2001, Berres 2002/. Aber auch zur Auslegung von Filtermaterialien wurden mathematische Modelle und Technologien entwickelt, die es im Voraus

und ohne Herstellung eines Prototypen ermöglichen, Filtereffizienzen, Fraktionsabscheidegrad, Druckabfall, Standzeit und andere Parameter zu berechnen /Latz 2004/.

Für die Analysefiltration zur gravimetrischen Bestimmung von Schmutzpartikeln in Suspensionen werden diese Simulationen bisher noch nicht angewendet.

6.5.1 Feststoffdurchschlag bei der Filtration

Nach VDI 2762-1 wird der Feststoffdurchschlag wie folgt beschrieben: Gewöhnlich sind in der Suspension Partikel enthalten, deren Durchmesser kleiner ist als der Öffnungsquerschnitt der Poren im Filtermedium. Um eine möglichst vollständige Partikelabscheidung zu erreichen, müssen sich Feststoffbrücken über den Poren des Filtermediums ausbilden. Nicht abgeschiedene und unerwünscht durch das Filtermedium hindurchgetretene Partikel werden häufig als Feststoffdurchschlag (oder auch Trübschlag) bezeichnet /VDI 2762-1 2006/.

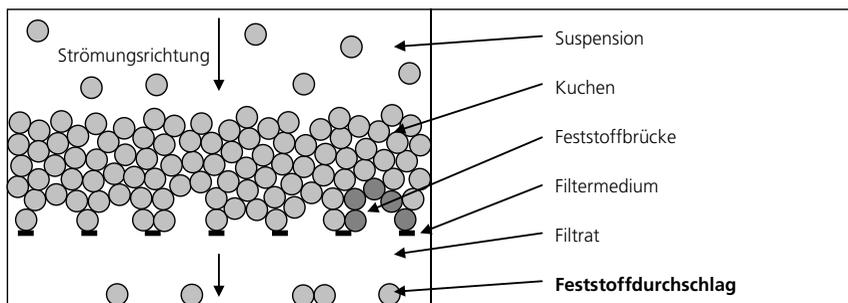


Abbildung 6-8 Bildung von Feststoffbrücken und Feststoffdurchschlag

Für die Zentrifugalfiltration zur gravimetrischen Analyse bedeutet dies, dass die Partikel, die im Feststoffdurchschlag den Filter passieren, nicht zum Analyseergebnis beitragen und somit eine Fehlerquelle darstellen können. **Ziel** muss es daher sein, den **Feststoffdurchschlag so gering wie möglich zu halten** und zu überprüfen, ob sich in einer Filterzentrifuge **Abweichungen im Vergleich zum Feststoffdurchschlag bei der Vakuumfiltration** ergeben.

Für etwaige Abweichungen des Feststoffdurchschlags bezogen auf die Verhältnisse bei der Vakuumfiltration können zwei gegenläufige Effekte verantwortlich sein:

1. Erhöhter Feststoffdurchschlag

Aufgrund des großen Filtrationsdrucks, der bei der Zentrifugalfiltration durch die großen C-Werte entsteht, kommt es zu einer hohen Durchströmungsgeschwindigkeit des Filtermediums. Dadurch besteht die Gefahr, dass die Bildung von Feststoffbrücken und Filterkuchen (siehe Abb. 6-8) verzögert wird und die Partikel mit der Strömung durch den Filter gespült werden. Eine Reduzierung des gravimetrischen Messwertes ist die Folge.

2. Reduzierter Feststoffdurchschlag

Die um den Faktor C größeren Massenkraft greifen bei der Zentrifugalfiltration nicht nur an den Molekülen der Flüssigkeit an, sondern ebenso an den Feststoffpartikeln.

Bei einem Filtrationsprozess kommt es durch den Einfluss der Schwerkraft zu einer überlagerten Sedimentation. Dieser Effekt tritt bei einer Zentrifugalfiltration um ein vielfaches verstärkt hervor, da die treibende Kraft im Zentrifugalfeld um den Wert $C = \omega^2 r / g$ größer ist, als unter dem Einfluss der Schwerkraft alleine. Selbst Submikron-Partikel, die aufgrund der brownischen Molekularbewegung ständig in der Schwebe bleiben /Gmehling 1996, Vauck 1994/ unterliegen in Zentrifugen der Sedimentation.

An einem mit konstanter Geschwindigkeit sinkenden Teilchen herrscht Kräftegleichgewicht aus Gewichtskraft F_G und den entgegen wirkenden Kräften für Auftrieb F_A und Widerstand F_W . Da sich die Gewichtskraft kubisch mit der Partikeldimension skaliert, die Widerstandskraft hingegen nur quadratisch, führt diese zu einer beschleunigten Sedimentation für große Partikel. Für eine schleichende Umströmung ($Re < 1$) folgt die stationäre, Stokes'sche Sinkgeschwindigkeit u_{ST} von

$$u_{St} = \frac{(\rho_s - \rho_l) \cdot g}{18\eta_l} x^2 \quad \text{Formel 6-3}$$

Damit ergibt sich bereits im Erdschwerefeld für große Partikel eine höhere Sinkgeschwindigkeit als für kleine Partikel. Dieser Effekt ist in Zentrifugen, wo C an die Stelle von g in Formel 6-3 tritt, um ein Vielfaches verstärkt. Da es sich bei der Bestimmung von Kontaminationspartikeln in aller Regel nicht um rein monodisperse oder sehr eng fraktionierte Suspensionen handelt, führt dies zu einer Entmischung der Suspensionen im Zentrifugalfeld, wie dies in Abbildung 6-9 skizziert ist /Nirschl 2005/.

In Bezug auf die Rückhalterate bedeutet das, dass der grobdisperse Partikelanteil früher die Filtermembran erreicht und zur schnellen Ausbildung von Feststoffbrücken führt (siehe Abb. 6-8), was zu einer Reduzierung des Feststoffdurchschlags und einer Erhöhung des gravimetrischen Messwertes führen wird.

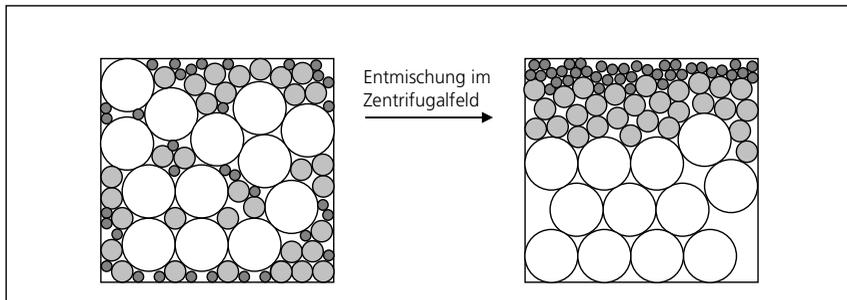


Abbildung 6-9 Entmischung der Partikelgrößen bei Sedimentation im Zentrifugalfeld

Trotz des positiven Effektes auf die Rückhalterate kann es durch die Entmischung auch zu negativen Effekten für die Analysefiltration kommen. So kann es insbesondere bei der filtrierenden Zentrifugation zur Bildung einer Feinkornschicht mit geringen Porendurchmessern kommen. Es kann sich dann infolge der schnellen Sedimentation eine partikelfreie Flüssigkeitsschicht über dem Haufenwerk (Filterkuchen) ausbilden, welche durch die Feinkornschicht und das gesamte Haufenwerk in Richtung auf das Filtermedium hin abdrainieren muss, was dann zu einer Verlängerung der Filtrationszeiten führt.

Auch im Bereich der Kuchenentfeuchtung kann sich eine Partikelentmischung negativ auswirken, da sich die absoluten Porendurchmesser an der Kuchenoberseite durch die Feinkornschicht drastisch verringern und damit der zu überwindende Kapillardruck ansteigt. Dies könnte sich, wie der Effekt im vorigen Absatz auch, negativ auf die Analysezeiten auswirken und den Zugewinn an Filtrationsgeschwindigkeit durch die Zentrifuge wieder relativieren.

Wie sich diese beiden Effekte in der Analysefilterzentrifuge auswirken, muss in **Versuchen zum Abscheidegrad** bzw. Trübschlag im Vergleich zur Vakuumfiltration untersucht werden.

6.5.2 Bewertung von Porengröße und Medienverträglichkeit für Analysefilter

Medienverträglichkeit: Der Analysefilter muss zu sämtlichen bei der Filtration verwendeten Flüssigkeiten kompatibel sein, d. h. zu den zu analysierenden Flüssigkeiten aber auch zu den in Kapitel 5.3. beschriebenen Spül- und Trocknungsflüssigkeiten. Angaben zu den Medienverträglichkeiten finden sich in den Katalogen der Filterhersteller oder deren Distributoren. Ein erste Übersicht findet sich auch in VDA Band 19 /VDA 2005/.

Um eine gesicherte Aussage über die Medienverträglichkeit zu erhalten, sollte diese als Teil der Erstellung einer Analyseprozedur im Einzelfall überprüft werden. Dabei ist es nicht ausreichend, zu prüfen, ob sich der Filter in der Analyseflüssigkeit tatsächlich auflöst oder verformt, sondern es ist über gravimetrische Analysen nachzuweisen, dass sich keine Bestandteile aus dem Filter lösen, die in einem für die eigentliche Analyse relevanten Wägebereich liegen.

Porengröße: Zur Spezifikation eines Analysefilters gehört neben der Nennung des Filtermaterials die Angabe der Porengröße. In vielen Fällen entspricht die Angabe der Porengröße allerdings nicht der einer geometrischen Maschenweite, wie bei einem Siebgewebe beispielsweise. Dies liegt an den teilweise sehr unregelmäßigen Strukturen von geschäumten oder aus ungeordneten Fasern aufgebauten Membranen (siehe Abb. 6-10). Zur Bestimmung der Porengröße wird dort der sog. Bubble Point (Blasendruck) bestimmt /DIN 58355-2 2005/. Dazu wird der Membranfilter komplett mit Wasser oder Isopropanol (PTFE) benetzt und auf der Anströmseite mit kontinuierlich steigendem Druck beaufschlagt, bis ausgangsseitig Blasen auftreten. Dieser Bubble Point korreliert mit der Porengröße und kann zur Kontrolle der Filterintegrität herangezogen werden. Er liefert nicht die exakte Porengröße, die für das Rückhaltevermögen wichtig ist.

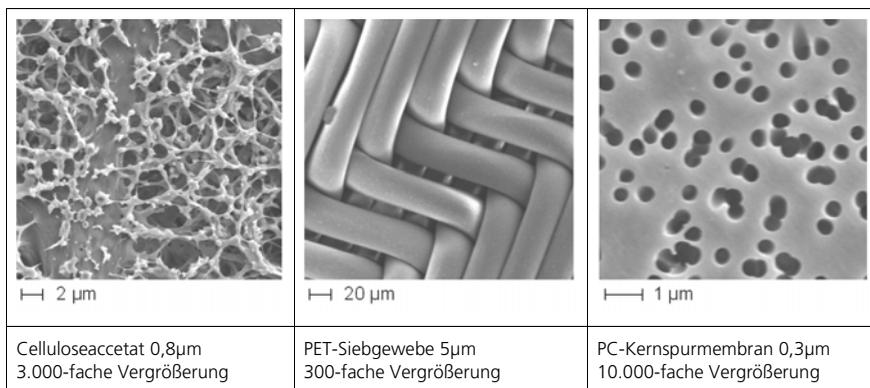


Abbildung 6-10 Porenstruktur verschiedener Filtermembranen

Bei der Festlegung geeigneter Analysemembranen in Abhängigkeit der zu prüfenden Suspensionen ist zu beachten, dass sich der Filtrationsprozess aus verschiedenen Anteilen zusammensetzt. Die Membranfiltration ist primär eine Oberflächenfiltration, d. h. Partikel, die größer sind als die Poren der Membran, werden zuverlässig zurückgehalten /S&S 2004/. Kleinere Teilchen können den Filter passieren oder durch Wechselwirkung mit dem Membranmaterial innerhalb der Filtermatrix adsorbiert werden (Tiefenfiltration). Sobald sich eine vollständig geschlossene Partikelschicht auf der Filtermembran aufgebaut hat, beginnt die Kuchenfiltration, die sowohl Anteile von Oberflächenfiltration als auch der Tiefenfiltration aufweist /Gasper 2000/.

Durch die unterschiedlichen Porenstrukturen sowie die Kombination verschiedener Filtrationstypen (Oberflächen-, Tiefen- und Kuchenfiltration) lässt sich der Fehler, der bei der gravimetrischen Analyse durch Feststoffdurchschlag entsteht (siehe Kapitel 6.4.1), nur schwer abschätzen. Die folgende Betrachtung verschiedener Partikelgrößenverteilungen, wie sie in Suspensionen auftreten, soll dabei helfen:

In vielen technisch befiltrierten Systemen, wie in Ölkreisläufen von Hydraulikaggregaten /Hydac 2004/ oder in der Luft von Reinräumen /DIN EN ISO 14644-1 1999/ ergeben sich filterabströmseitig Partikelgrößenverteilungen mit einer exponentiellen Zunahme der Partikelzahlen zu kleiner werdenden Partikelgrößen. In Abbildung 6-11 oben ist exemplarisch dafür die Partikelgrößenverteilung der Luft in einem Reinraum der ISO-Klasse 5 aufgetragen. Im linken oberen Bild ist der exponentielle Zusammenhang zu sehen, der sich nach der entsprechenden Formel in Abbildung 6-11 unten rechts ergibt. Im oberen rechten Bild ist die übliche doppelt logarithmische Darstellung skizziert, in der sich die Partikelgrößenverteilung als Gerade zeigt. Gerade die exponentiell zunehmende Zahl der kleinen Partikel hat aber auch die höchste Wahrscheinlichkeit den Analysefilter als Feststoffdurchschlag zu passieren. Damit würden die meisten Partikel in der gravimetrischen Analyse gar nicht erfasst werden, was zu einem großen Fehler führen würde.

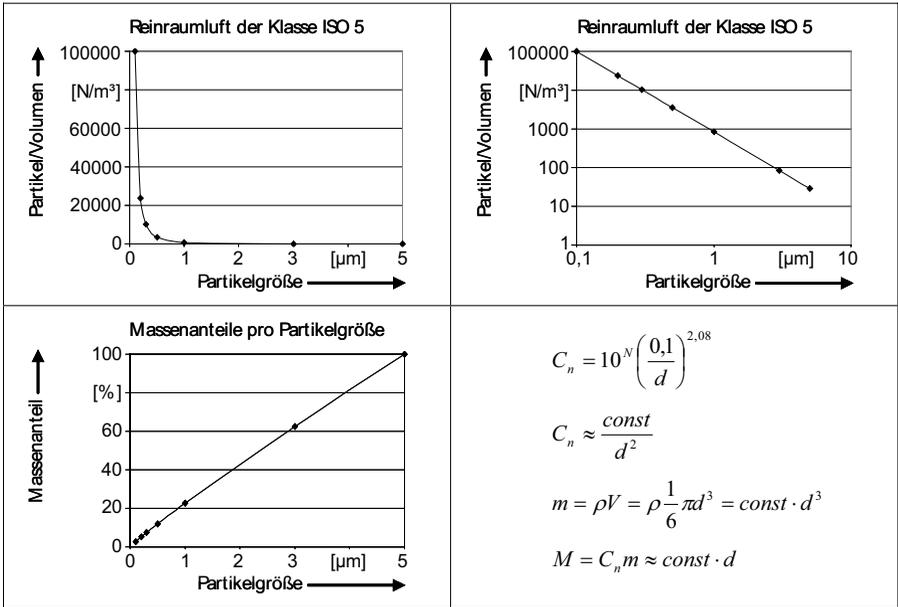


Abbildung 6-11 Partikelgrößen- und Massenverteilung am Beispiel von Reinraumluft der Klasse ISO 5

Allerdings gilt es zu bedenken, dass sich die Masse der Partikel mit deren Dimension kubisch skaliert (siehe Abb. 6-11 rechts unten), während die Anzahlabnahme eine nahezu reziprok quadratische Funktion darstellt. Dies ergibt insgesamt einen linearen Verlauf für die Massenanteile der einzelnen Partikelgrößen (Abb. 6-11 unten, links). Das bedeutet, selbst wenn ein großer Anteil der kleinen Partikel filtergängig ist, bleiben die größeren Partikel und damit die Hauptmasse im Filter.

Ein weiteres Beispiel für die Verhältnisse zwischen Partikelanzahlen und Massenbeiträgen zeigt Abbildung 6-12. Hier sind für den Fine Test Dust, der für die Versuche als Teststaub eingesetzt wird, die beiden Kurven für Partikelzahlen und Masseanteilen aufgetragen. Die im Vergleich zu Abbildung 6-6 unterschiedliche Kurvenform ergibt sich durch die lineare Skalierung der x-Achse. Im linken Bild sind die differentiellen Werte aufgetragen, im rechten die kumulativen. Auch hier zeigt sich wieder, wie im vorigen Fall, dass trotz einer großen Zunahme der Partikelzahlen hin zu kleineren Partikeln der Hauptmassenanteil durch die großen Partikel bestimmt wird. 90 % der Masse tragen die Partikel > 2 μm.

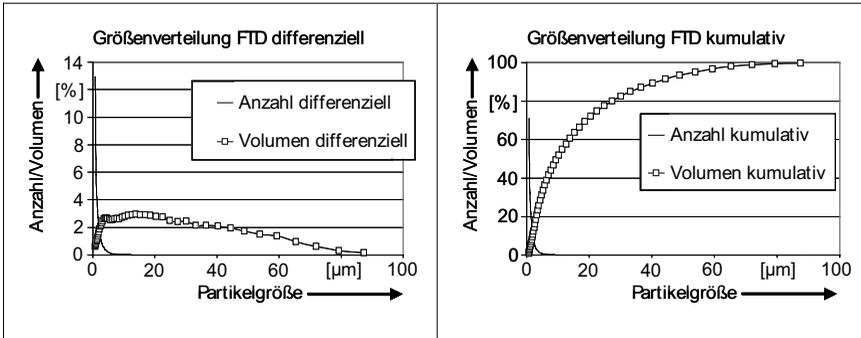


Abbildung 6-12 Partikelgrößen- und Massenverteilung am Beispiel von Fine Test Dust

Im Gegensatz zu den beiden eben diskutierten Partikelgrößenverteilungen zeigt sich bei den Rußpartikeln aus dem Verbrennungsprozess im Dieselmotor eine andere Verteilung. Hier ergibt sich, wie in Abbildung 6-13 aufgetragen, eine Verteilung mit einem relativ scharfen Anzahlmaximum bei 100 nm /Weidhofer 2001/ (vergleiche auch Abb. 6-7 3). Trotz dieser Konzentration der Partikel auf ein enges Größenintervall, liegt der Massenschwerpunkt wieder deutlich versetzt hin zu größeren Partikeln. Die kleinen Partikel bis zum Maximum der Kurve bei etwa 100 nm tragen nur etwa 20 % zur Gesamtmasse bei. Wenn die Porengröße des Analysefilters kleiner als das Maximum der Anzahlkonzentration der Rußpartikel gewählt wird, entsteht kein großer Fehler durch Feststoffdurchschlag bei der gravimetrischen Analyse.

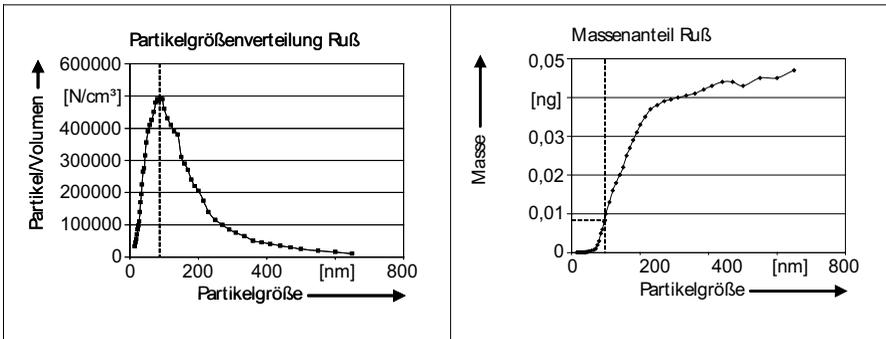


Abbildung 6-13 Partikelgrößen- und Massenverteilung am Beispiel von Dieselruß

Fazit: Obwohl in vielen Partikelgrößenverteilungen, die sich in Flüssigkeiten technischer Systeme wieder finden, die Partikelzahlen zu kleineren Größen hin stark zunehmen, ist der Massenanteil dieser kleinen Partikel gering, bezogen auf die Gesamtmasse aller Partikel. Das bedeutet, dass der Feststoffdurchschlag zu Beginn der Filtration nur einen klei-

nen Massenanteil trägt und so der zu erwartende Messfehler geringer ausfällt, als es die Betrachtung der Partikelzahlen alleine vermuten lässt. Welcher Feststoffdurchschlag sich im jeweiligen Filtrationsszenario ergibt, muss im Experiment geprüft werden.

Vorgehensweise bei der Auswahl von Filtermembranen für die gravimetrische Analyse:

Falls für eine gravimetrische Analyse, unabhängig davon ob Vakuum-, Druck- oder Zentrifugalfiltration verwendet wird, der Analysefilter nicht durch ein Regelwerk vorgeschrieben ist, sollte dessen Auswahl in folgenden Schritten erfolgen:

1. Prüfung der Medienbeständigkeit (Form- und Gewichtskonstanz) mit allen bei der Analyse verwendeten Flüssigkeiten.
2. Bestimmung der Partikelgrößenverteilung der zu analysierenden Flüssigkeiten.
3. Festlegung der „relevanten“ Partikelgröße, d. h. der Partikelgröße die vom Analysefilter zwingend zurückgehalten werden müssen. Dies kann durch technische Notwendigkeiten bestimmt sein, wenn ein System beispielsweise auf eine bestimmte Partikelgröße funktionssempfindlich reagiert (Killerpartikel) oder wenn in einem Fertigungsschritt charakteristische Partikel einer bestimmten Größe entstehen (beim Schleifen etwa). Dies kann aber auch die freie Entscheidung des Anwenders sein oder im Konsens erfolgen, etwa in einem Branchen- oder Berufsverband.
4. Filtrationsversuche mit verfügbaren Membranen. Dabei sollte das Rückhaltevermögen bzw. der Feststoffdurchschlag beurteilt werden. Dazu kann es auch notwendig sein, Korrelationen mit anderen Analyseverfahren herzustellen (siehe Abb. 6-14 links), um die Ergebnisse zu bestätigen. Es kann auch notwendig sein Kompromisse zwischen Rückhaltevermögen und Filtrationszeit einzugehen. Ebenso besteht die Möglichkeit, dass der „Wunschfilter“ nicht markterhältlich ist und auch hier ein Kompromiss eingegangen werden muss.
5. Festlegung des Analysefilters
6. Überprüfung der gewünschten Eigenschaften (Punkt 4) in regelmäßigen Abständen oder wenn die Gefahr besteht, dass die Analysefiltration nicht mehr die gewünschten Ergebnisse/Rückhalteraten bringt. Dies kann z. B. der Fall sein, wenn ein Fertigungsschritt geändert wird und nun eine andere Partikelgrößenverteilung in der Analyseflüssigkeit zu erwarten ist. In Abbildung 6-14 unten ist dies am Beispiel zweier Motorölproben aus Dieselfahrzeugen, die eine geringfügig unterschiedliche Partikelgrößenverteilung aufweisen, verdeutlicht.

Das obere linke Diagramm in Abbildung 6-14 zeigt die Korrelation zweier gravimetrischer Analysen mit unterschiedlichen Filterporenweiten mit einer IR-spektroskopischen Bestimmung des Rußgehalts von vier Motorölen aus Dieselfahrzeugen. Dabei zeigt sich, dass der Filter mit 0,05 µm Porenweite eine vollständige Korrelation zeigt mit den IR-spektroskopischen Messungen. Der Filter mit der Porenweite von 0,1 µm zeigt bei Öl 2 einen anderen Verlauf. In diesem Fall ist der 0,05 µm-Filter für die Analysen zu wählen. In den unteren Diagrammen in Abbildung 6-14 sind Ergebnisse gravimetrischer Analysen zweier Öl-Proben mit zwei unterschiedlichen Analysefiltermembranen zu erkennen. Hier zeigt sich, dass das Öl 1 mit einer geringfügig größeren mittleren Partikelgrößenverteilung mit beiden Analysefiltern zu etwa demselben Ergebnis führt, das Öl 2 mit der etwas kleineren Partikelgrößenverteilung allerdings völlig unterschiedliche Werte zeigt. Diese Beispiele unterstreichen den Punkt 6 der obigen Vorgehensweise zur Festlegung der Analysefiltermembranen. Ändert sich die Partikelgrößenverteilung in der Testsuspension, hier dargestellt an zwei Ölen mit geringfügig unterschiedlicher Größenverteilung, sollte auch der Analysefilter überprüft werden, ob noch die gewünschte Rückhalterate gegeben ist.

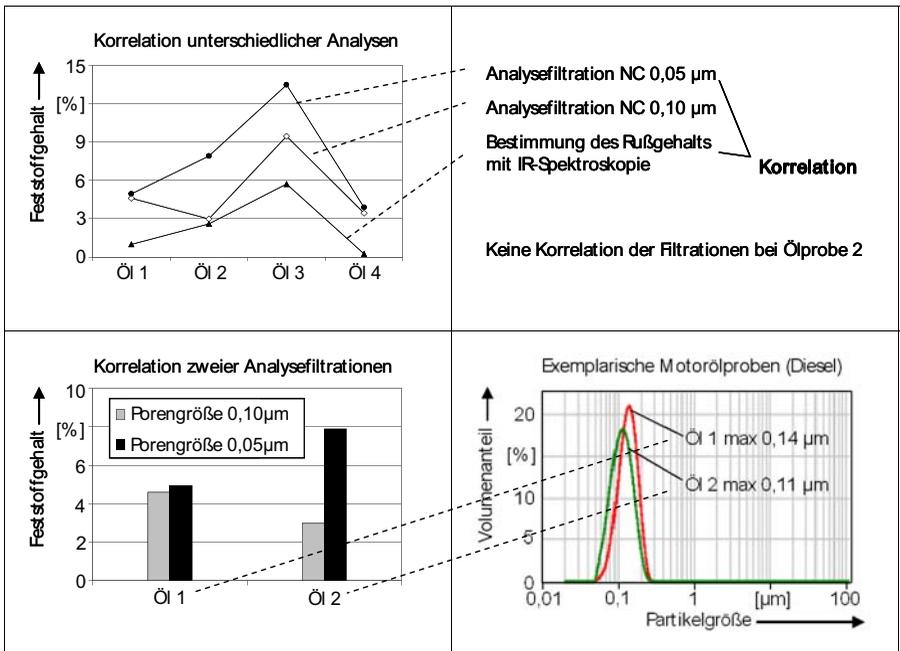


Abbildung 6-14 Beispiel für die Korrelation der gravimetrischen Analyse mit anderen Analyseverfahren (oben), Einfluss der Filterporenweite auf das Rückhaltevermögen bei unterschiedlichen Proben (unten)

Für die Versuche zur Qualifizierung der neu entwickelten Analysezentrifuge steht nun nicht das absolute Rückhaltevermögen der Analysefilter im Vordergrund, sondern die etwaigen Differenzen, die sich im Vergleich zur etablierten Vakuumfiltration ergeben. Für die Versuche wird deshalb primär der in zahlreichen Standards festgelegte $0,8\ \mu\text{m}$ -Filter verwendet. Als Filtermaterial kommt in der Regel Cellulosenitrat zum Einsatz, bzw. Celluloseacetat in Verbindung mit Alkohol (Medienverträglichkeit). Bei den Versuchen zum Einfluss der Filterporenweite (siehe Kap. 7.2.1) werden bei den Cellulosenitrat-Filtern Porengrößen zwischen $0,45$ und $8\ \mu\text{m}$ untersucht, bei PET-Siebgewebefiltern Porenweiten mit 5 und $15\ \mu\text{m}$.

6.6 Analyseablauf

Wie bereits in Kapitel 5.7 erwähnt, werden zwei Typen von Filterbechern angefertigt: Einer für Einzelanalysen und einer für semikontinuierliche Analysen. Die beiden Becher unterscheiden sich durch die Art der Befüllung. Während das Becherpaar für Einzelanalysen einen geschlossenen Becher aufweist und über eine separate Einfüllöffnung verfügt (Befüllung bei Zentrifugenstillstand), besitzt das zweite Becherpaar in der Becherrückwand eine Öffnung zur Befüllung während der Rotation (Abb. 6-15).

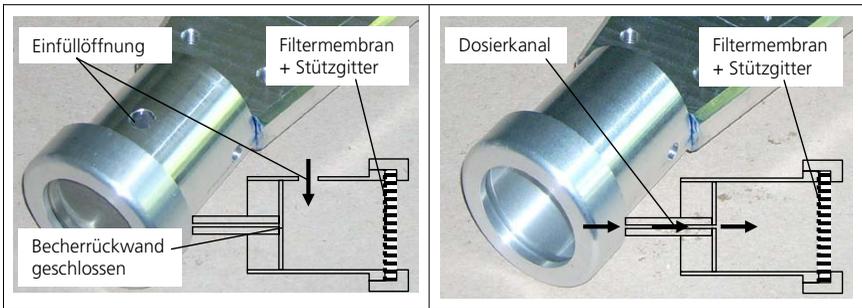


Abbildung 6-15 Filterbechertypen: links Befüllung bei Rotorstillstand, rechts Befüllung während Rotation

Dadurch ergeben sich unterschiedliche Analyseabläufe wie in Abbildung 6-16 skizziert.

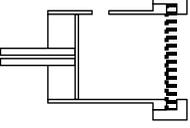
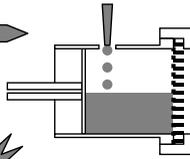
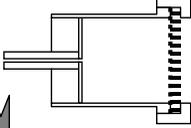
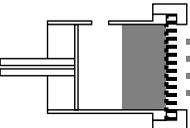
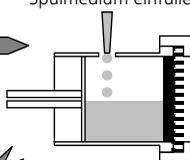
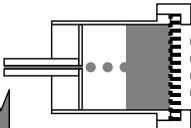
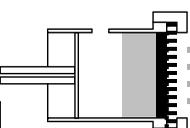
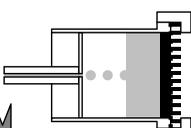
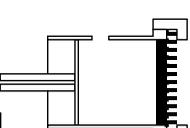
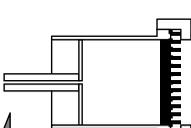
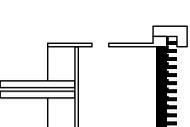
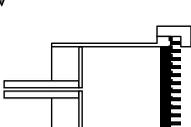
Einzelprobenanalyse		Semikontinuierliche Analyse	
Rotor in Rotation 	Rotorstillstand 	Rotor in Rotation 	
Unwucht messen 	Probe einfüllen 	Unwucht messen 	 M1
Filtrieren 	Spülmedium einfüllen 	Befüllen und Filtrieren 	 ΔM
Spülen 		Befüllen und Spülen 	
Trocknen 		Trocknen 	
Unwucht messen 		Unwucht messen 	 M2

Tabelle 6-2 Analyseablauf für Einzel- und semikontinuierliche Analyse

Die Einzelprobenanalyse erfordert ein zweimaliges Anhalten der Zentrifuge zum Einfüllen von Probeflüssigkeit und Spül- bzw. Trockenflüssigkeit. Das Probenvolumen ist auf das Bechervolumen beschränkt, ähnlich wie bei der Vakuumfiltration auf das Volumen des Trichters der Vakuumnutsche.

Für die semikontinuierliche Analyse wurde eine Medienversorgungseinheit entwickelt, die es gestattet, sowohl die Testflüssigkeit als auch die Spülflüssigkeit in den drehenden Rotor zu dosieren. Wie in Abbildung 5-15 3) zu erkennen und in Abbildung 6-16 schematisch dargestellt, besteht die Flüssigkeitsdosierung aus zwei identischen Systemen, die mit Druckluft beaufschlagt sind. Die Dosiergeschwindigkeit in den Rotor und die Nachfüllgeschwindigkeit für die Spül- bzw. Trockenflüssigkeit erfolgt unabhängig voneinander durch die beiden Druckminderer. Die Schaltung der Ventile für die Freigabe der Flüssigkeiten erfolgt dabei vom Arbeitsplatz aus (siehe Abb. 6-3), also außerhalb des Gefahrenbereichs. Vor Beginn der Analyse werden die beiden Probengefäße über dem Rotor manuell bei stehender Zentrifuge befüllt. Die Probengefäße sind so angeordnet, dass jeweils eine Probe in einen Filterbecher eingespritzt werden kann. Es besteht aber auch die Möglichkeit, beide Proben in einen Becher zu leiten und damit die Menge an Testflüssigkeit zu erhöhen oder die Filtration mehrerer Proben über einen Analysefilter zu untersuchen.

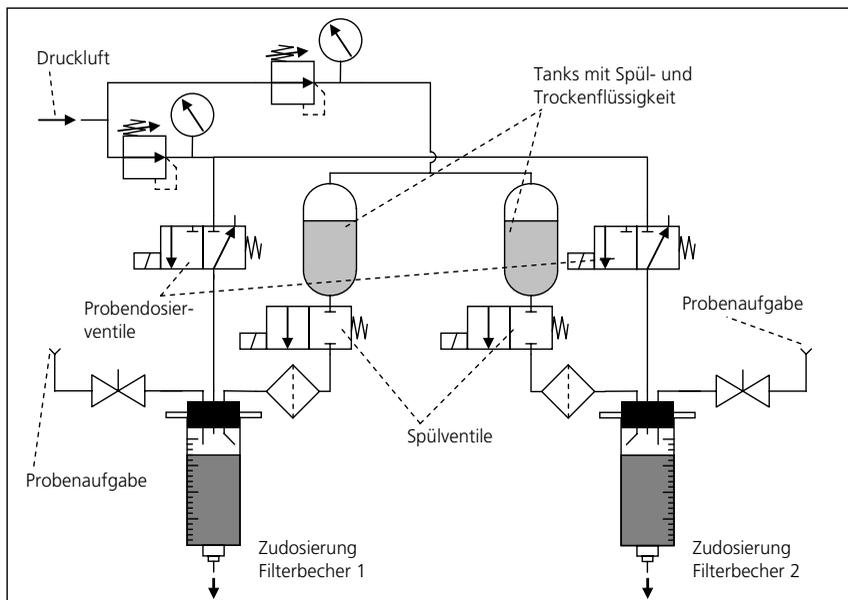


Abbildung 6-16 Schema der Medienversorgung für die direkte Dosierung in den laufenden Rotor

Nach dem Start der Zentrifuge, Erreichen der Betriebsdrehzahl und initialer Unwuchtmessung erfolgt die Eindsosierung der Probe durch Freigabe des ersten Ventils. Anschließend wird das Ventil geschlossen und das Ventil für die Spülflüssigkeit geöffnet. Das Probengefäß wird nun mit sauberer Spülflüssigkeit gefüllt, die beim Eindsosieren über die Gefäßwand geführt wird, so dass etwaige Partikelrückstände abgespült werden. Nach Beendigung der Zentrifugalfiltration wird wieder das erste Ventil geöffnet und die Spülflüssigkeit in den Rotor dosiert; die Spülung der Rotorkanäle und des Filterbechers sowie die Waschung des Filterkuchens beginnt. Dieser Spülvorgang kann bei Bedarf mehrfach wiederholt werden. Nach der letzten Spülung erfolgt die Trocknung von Filter und Filterkuchen. Abschließend erfolgt die zweite Unwuchtmessung. Die Analyse für den zweiten Becher erfolgt entsprechend.

Bei der Probenvorbereitung, Probenentnahme oder Probendosierung ist ebenfalls darauf zu achten, dass sämtliche verwendeten Gefäße und Gerätschaften sauber gespült werden, um einen Verlust von analyserelevanten Partikeln zu vermeiden. Wie bereits in Kapitel 6.4.3 angemerkt, ist eine Homogenisierung zur Vereinzelung und Gleichverteilung der Partikel in der Suspension notwendig. Dies gilt nicht nur bei der Erstellung von Test Suspensionen, sondern ebenso bei der Probenvorbereitung von Suspensionen aus industriellen Anlagen oder Aggregaten. Hierbei ist zusätzlich auf eine repräsentative Probenahme zu achten, wie beispielsweise in DIN 51750 Teil 1 und 2, Prüfung von Mineralölen – Probenahme beschrieben /DIN 51750-1+2 1990/.

6.7 Prüfprozesseignung

In der Automobil- und Zulieferindustrie werden im Rahmen der Qualitätssicherung strenge Vorgaben hinsichtlich der Überwachung der eingesetzten Rohmaterialien, der Halbzuge und der Endprodukte gemacht. Dabei unterliegen nicht nur die Häufigkeit und Statistik von Messungen und das Dokumentationswesen klaren Vorgaben, sondern auch die verwendeten Messmittel und Prüfprozesse (VDA 5 Prüfprozesseignung /VDA 2003/).

Bei der Bewertung der gravimetrischen Analyse ergeben sich dabei wichtige Unterschiede im Vergleich zu Messaufgaben, bei denen eine geometrische Größe bestimmt wird. In der industriellen Messtechnik, bei der Bestimmung eines Bohrungsdurchmessers etwa, ist die Messgröße mit einer zulässigen Toleranz belegt. Beim Messen dieser Größe kommt nun zusätzlich die Messunsicherheit des Prüfprozesses hinzu. Daraus folgt, dass die zulässigen Messergebnisse, die zu einer positiven Bewertung der Bohrung führen können, an den Rändern der Toleranz um die Messunsicherheit reduziert werden müssen.

Bei der gravimetrischen Analyse zur Feststoffbestimmung in Flüssigkeiten liegt der Sachverhalt etwas anders. Hier wird nicht ein Messwert mit einer zulässigen Toleranz ermittelt, sondern die relevante Größe – das Rückstandsgewicht – wird durch die Differenz von zwei Messwerten gebildet: Masse m_2 (Filter mit Feststoffrückstand) abzüglich Masse m_1 (Filter leer). Das bedeutet, der eigentliche Messwert verhält sich bei der gravimetrischen Rückstandsanalyse wie die Toleranz eines Messwertes bei der Ermittlung von Geometrie-

daten, wie der Bestimmung eines Bohrungsdurchmessers. Das ist plausibel, denn die zulässigen Feststoffbelastungen von Flüssigkeiten sind als Maximalwerte vorgegeben, d. h. der tolerierbare Feststoffanteil in einem bestimmten Flüssigkeitsvolumen darf zwischen Null und eben diesem Grenzwert liegen.

Die zulässige Messunsicherheit, mit der die beiden Massen m_1 und m_2 bestimmt werden dürfen, richtet sich nach den aktuellen Regelwerken zur Bauteilsauberkeitsanalyse nun nicht nach der Höhe dieser Werte, sondern nach dem Rückstandsgrenzwert also der Differenz der beiden Werte. Nach VDA 19 und ISO 16232 muss die Auflösung der für die Analyse verwendeten Waage mindesten $1/10$ der zu bestimmenden Massendifferenz betragen. In Abbildung 6-17 ist dieser Sachverhalt graphisch dargestellt.

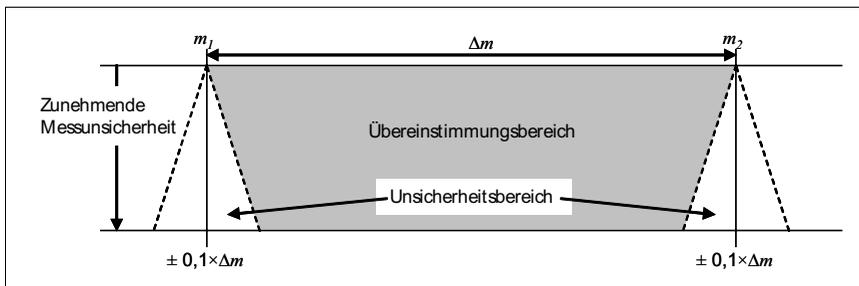


Abbildung 6-17 Das Rückstandsgewicht und der Einfluss der maximal zulässigen Messunsicherheiten

Beispielsweise bedeutet dies, dass bei einem nachzuweisenden Rückstandsgrenzwert von 10 mg eine Waage mit einer Auflösung von mindestens 1 mg verwendet werden muss, unabhängig von der Höhe der Massen m_1 und m_2 also vom Tara-Gewicht des Filters plus evtl. eingesetzter Träger wie einer Petrischale.

Bei der Entwicklung dieses neuen Analyseverfahrens für die gravimetrische Bestimmung von Partikeln in Suspensionen soll diese Messunsicherheit und damit die **Prüfprozesseignung** bestimmt werden. Nach VDA 5 werden folgende Prüfkonzepte unterschieden:

- Die Prüfung variabler Merkmale
 - Mit werkstückgebundenen Prüfmitteln
 - Mit universell einsetzbaren Prüfmitteln
- Die Prüfung attributiver Merkmale

Bei der Ermittlung von Rückstandsgewichten handelt es sich dabei um die Prüfung eines variablen Merkmals, die eingesetzte Messtechnik ist universell einsetzbar und nicht werkstückgebunden, wie eine Lehre etwa. Die Prüfprozesseignung wird laut VDA 5 in zwei Bereiche getrennt. In einem ersten Schritt gilt es die **Prüfmittelverwendbarkeit** nachzuweisen und die **Toleranz** des Prüfmittels zu bestimmen. Um diesen Punkt auf das neu entwickelte Analyseverfahren zu übertragen, werden der Prüfprozess und der Prüfaufbau

so gegliedert, dass die eigentliche Zentrifuge einschließlich Unwuchtsensorik und Unwuchtmessung als Prüfmittel definiert wird. Damit lässt sich dieser Teil des Aufbaus, ohne Medienzuführung und Probenvorbereitung, äquivalent zu einer Waage behandeln und die entsprechenden Größen, wie Auflösung und Wiederholgenauigkeit, bestimmen. In einem zweiten Schritt erfolgt der **Nachweis der Prüfprozesseignung** in die der übrige Prozess wie Zudosieren, Filtration und Trocknung miteinbezogen sind, um die **erweiterte Messunsicherheit** zu ermitteln.

Prüfprozesseignung	Prüfmittelverwendbarkeit	→	Ermittlung der Toleranz	→	Betrachtung der Zentrifuge als Waage
	Nachweis der Prüfprozesseignung	→	Ermittlung der erweiterten Messunsicherheit	→	Betrachtung von Filtration und Trocknung

Tabelle 6-3 Nachweis der Prüfprozesseignung an der Analysefilterzentrifuge in zwei Schritten

Die in den Versuchen im Rahmen dieser Arbeit ermittelten Toleranzen bei der Prüfmittelverwendbarkeit sowie die erweiterte Messunsicherheit können dabei nur einen Richtwert darstellen. Bei einer Umsetzung des Verfahrens in ein industrietaugliches Analysegerät muss dieser Nachweis aufs Neue erbracht werden. Mit diesem ersten Funktionsmuster kann lediglich tendenziell aufgezeigt werden, in welchem Bereich die Unsicherheiten dieses Verfahrens liegen und ob damit die Genauigkeit der konventionellen gravimetrischen Analyse mittels Vakuumfiltration erreichbar ist. Die Erfahrungen, die sich im Rahmen dieser Arbeit ergeben, bilden die Grundlage zur Optimierung des Verfahrens hin zu einem industrietauglichen Messgerät.

6.8 Versuchsplanung

Die Darstellung der Zusammenhänge bei den zu planenden Versuchen erfolgt im systemtheoretischen Modell (siehe Abb. 6-18) /Ament 2008/: Am Ausgang des Teilprozesses charakterisieren die zu messenden Zielgrößen **y** den Prozess mit seinem Ergebnis.

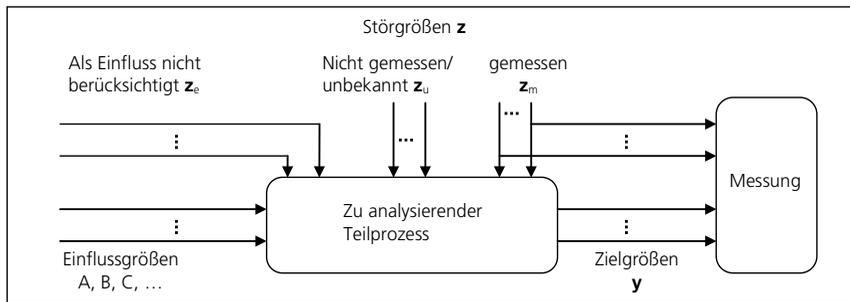


Abbildung 6-18 Systemtheoretisches Modell einer Messung

Diese Zielgrößen, die es zur Verifizierung des hier entwickelten Verfahrens zu messen gilt, ergeben sich aus den Anforderungen wie sie in Kapitel 3.4 abgeleitet und in Kapitel 5.5 detailliert wurden.

Aus den Anforderungen „Kompatibilität zu Standards“ und „Vergleichbare Ergebnisse“ ergeben sich folgende zu verifizierenden Zielgrößen:

- y₁ Die Bestimmung der **gravimetrischen Auflösung** zur Verifizierung der Prüfmittelverwendbarkeit.
- y₂ Die Ermittlung von **Abscheidegrad bzw. Trübschlag** bei der Zentrifugalfiltration im Vergleich zur etablierten Vakuumfiltration.
- y₃ Die Verifizierung einer vollständigen Trocknung in der Filterzentrifuge durch Messung der erreichbaren **Trocknungsgrade bzw. Restfeuchten**.

Die beiden letzten Punkte werden zur Ermittlung der erweiterten Messunsicherheit im Rahmen der Bestimmung der Prüfprozesseignung benötigt. Zur Verifizierung der Anforderung „schnellere Analyse“ muss

- y₄ Die Ermittlung der Analysezeit erfolgen und
- y₅ Tests zu optimierten **Befüll- und Spülkonzepten** durchgeführt werden.

Diese Zielgrößen werden nun durch die auf das System wirkenden Eingangsgrößen bestimmt: Alle Eingangsgrößen, deren Einfluss untersucht wird und die definiert vorgeben werden können, werden als **Einflussgrößen** (oder Einflussfaktoren) A, B, C,... bezeichnet. Diese ergeben sich aus den aufgestellten Modellen für die Zielgrößen, insbesondere für:

- A Die **Drehzahl** der Zentrifuge, die nach Kapitel 5.2 und 5.3 sowohl in die Filtrationsgeschwindigkeit als auch in die Entfeuchtungsgeschwindigkeit eingeht.
- B Die **Partikelmenge bzw. Einwaage**, die einen Einfluss auf die Kuchenhöhe (Kapitel 5.2), auf das Entfeuchtungsverhalten (Kapitel 5.3), auf die Unwucht (Kapitel 5.4 + 6.2) sowie evtl. auf den Feststoffdurchschlag (Kapitel 6.3) hat.

Eine Einflussgröße muss nicht wertkontinuierlich sein, sondern kann auch eine endliche Menge diskreter Werte annehmen wie bei den vier übrigen Faktoren:

- C Die **Flüssigkeit der Testsuspension**
- D Die **Spül und Trocknungsflüssigkeit**
- E Die **Partikelart der Testsuspension**
- F Die **Analysefilter**

Die Flüssigkeiten C + D haben mit ihrer Dichte und Viskosität überwiegend einen Einfluss auf die Filtrations- und Spülzeiten (Kapitel 5.2), mit Dichte und Oberflächenspannung auf die Entfeuchtungskinetik (Kapitel 5.3) und über die Verdunstungszahlen auf die Trocknungsgeschwindigkeit (Kapitel 5.3). Dichte und Viskosität können einen Einfluss auf die zentrifugalbeschleunigte Sedimentation und damit evtl. auf Abscheidegrad bzw. Trübschlag haben (Kapitel 6.4). Die Kombination Partikelart und Analysefilter E + F wird der

dominierende Faktor für den Abscheidegrad sein (Kapitel 6.4), sich aber ebenfalls in den Zeiten für Filtration (Kapitel 5.2) und der Kuchen- und Filterentfeuchtung (Kapitel 5.3) auswirken können. Die aus Zielgrößen und Einflussgrößen erstellte Versuchsplanungsmatrix zeigt Tabelle 6-4.

Zielgröße	Gravimetrische Auflösung	Abscheidegrad/ Trübschlag	Trocknungsgrad/ Restfeuchte	Ermittlung Analysezeit	Befüll- und Schleuderstrategie
Einflussgröße					
Drehzahl	+	+	+	+	0
Filter	-	+	+	+	0
Flüssigkeit (Suspension)	-	-	-	0	0
Partikelart (Suspension)	-	+	+	+	+
Partikelmenge/ Einwaage	+	0	+	+	+
Spül- und Trockenflüssigkeit	-	-	+	+	0
	Prüfprozesseignung			Weiteres	
+ relevante Einflussgröße, die untersucht wird 0 hat einen Einfluss, der nicht gesondert untersucht werden muss - hat keinen relevanten Einfluss, wird nicht untersucht					

Tabelle 6-4 Versuchsplanungsmatrix

Alle übrigen Einflüsse auf den Teilprozess nach Abbildung 6-18, die nicht zu den untersuchten Einflussgrößen bzw. Faktoren gehören, werden formal zu den Störgrößen **z** gezählt. Diese lassen sich wieder unterscheiden:

- z_m Es kann sich dabei um Größen handeln, die zwar nicht eingestellt werden können (z. B. chargenabhängige Materialparameter oder die Raumtemperatur), die aber trotzdem messtechnisch erfassbar sind. Diese gemessenen Störgrößen können dadurch immerhin „kontrolliert“, d. h. in die Auswertung mit einbezogen werden.
- z_u Es können unbekannte oder nicht messbare Größen sein, die sich somit der Analyse des Teilprozesses entziehen. Entweder streuen dadurch die Messwerte „zufällig“ oder die Messung wird durch einen systematischen Fehler überlagert. Im Falle der Analysezentrifuge können dies ungewollte Schwingungs- und Resonanzeinflüsse aus dem Aufbau sein, die das Messsignal überlagern

oder Flüssigkeitsrückstände im Filterbecher oder in den rotierenden Zuleitungen, die zu einer zusätzlichen Unwucht im System führen. Diese Einflüsse so gering wie möglich zu halten, war eine der Aufgaben in Kapitel 5 bei der „Konzeption und Realisierung einer Analysefilterzentrifuge“.

- z_e Einflüsse, die als gering erachtet werden, können bewusst zu den Störgrößen und nicht zu den Einflussgrößen gezählt werden, um das Modell einfach zu halten und kleine Abweichungen in Kauf zu nehmen.

Bei der Entwicklung von Produkten steht oft die Frage zur Klärung an, welchen Auswirkung (Richtung und Größe) eine Einflussgröße auf eine bestimmte Zielgröße hat und ob es Wechselwirkungen zwischen den Einflussgrößen gibt. Um diese Fragen effizient zu klären und ein Modell für den Teilprozess aufstellen zu können, werden Methoden der statistischen Versuchplanung eingesetzt. Im Rahmen dieser Arbeit ist die zu klärende Fragestellung etwas anders. Die Modelle, die die einzelnen Teilprozesse beschreiben, sind bereits vorhanden (Kapitel 5 + 6). Die Wirkung einzelner Einflussgrößen ist somit bekannt und eine Wechselwirkung ist nicht zu erwarten. Die Aufgabe der Versuche in Kapitel 7 ist primär eine Bestätigung von Richtung und Größe der Einflussgrößen auf die Zielgrößen und vor allem ein Vergleich mit Zielgrößen der standardisierten Vakuumfiltration.

Dies führt zu Versuchplänen, die nicht vollfaktoriell abgearbeitet werden müssen, sondern es ist die Einfaktorenmethode ausreichend. Ausgehend von einem ersten Versuch, dessen Einflussgrößen als „Standard“ definiert wird, wird dann in weiteren Versuchen jeweils nur eine Einflussgröße variiert, wobei die übrigen Einflussgrößen konstant gehalten werden. Dies führt zu einer deutlichen Reduzierung des experimentellen Aufwands im Vergleich zu vollfaktoriellen Versuchsplänen.

7 Versuche und Verifikation

7.1 Prüfmittelverwendbarkeit / Bestimmung der gravimetrischen Auflösung

7.1.1 Charakterisierung des Versuchsaufbaus

In einem ersten Schritt werden die Unwuchtsignale, die die rotierende Zentrifuge erzeugt, bewertet und darauf aufbauend die Weiterverarbeitung der Messwerte festgelegt.

Die Messung des Betrags der Unwucht (siehe Abb. 7-1 links) alleine zeigt dabei kein zeitlich stabiles Signal. Bei geringen Unwuchtdifferenzen, wie bei der Messung kleiner Filtrationsrückstände, kommt es neben den zeitlichen Schwankungen des Messsignals auch zu einer starken Überlappung der Signale. Dies ist zum Teil durch die geringen Drehzahl-schwankungen des Rotors bedingt (siehe Abb. 7-1 rechts). Da es sich hierbei um keinen systematischen Fehler oder eine zeitliche Drift handelt, sondern um ein statistisch streuendes Signal, kann die Stabilisierung der Messwerte durch Verlängerung der Messzeitaufnahme und entsprechender Mittelung der Einzelwerte erfolgen.

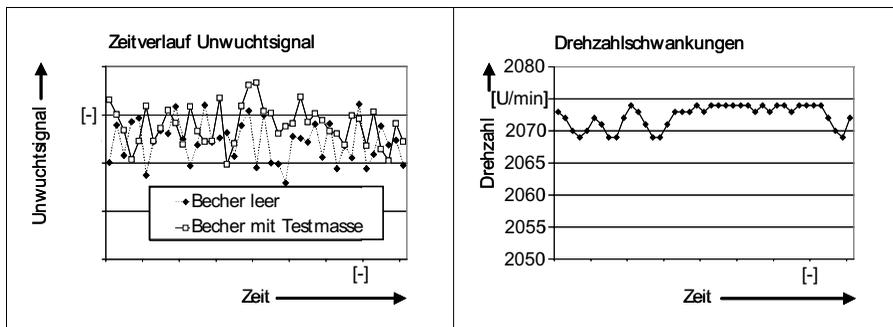


Abbildung 7-1 Links: Zeitverlauf der Unwuchtsignale. Rechts: Drehzahlschwankungen des Rotors.

Die Mittelung der Messwerte erfolgt dabei nicht über den Betrag der Unwucht allein, sondern, wie in Abbildung 7-2 zu sehen, durch Betrachtung der Unwuchtvektoren, also durch die Analyse von Betrag und Winkel der Unwuchtsignale, wie dies in DIN 55319 für vektorielle Größen beschrieben ist /DIN 55319-3 2007/. Die so als Punktwolken in der komplexen Ebene darstellbaren Unwuchtsignale lassen sich bei Messzeiten von 240 Sekunden so weit mitteln, dass die Streuung der Mittelwerte nur noch wenige Milligramm beträgt. Diese Mittelwerte lassen dann auch eine präzise Messung von kleinen Unwuchtdifferenzen und damit Rückstandsgewichten zu.

Abbildung 7-2 zeigt diese Vorgehensweise bei der initialen Auswuchtung des Rotors. Diese erfolgt in zwei Schritten durch das Einschrauben von Wuchtgewichten in dafür

vorgesehene Wuchtgewinde des Rotors. Die jeweilige Unwuchtänderung ist dabei so groß, dass sich die Unwuchtsignale der einzelnen Zustände hier nicht überlappen. Die rechte Abbildung zeigt die dazugehörigen Mittelwerte und die Restunwucht des Rotors nahe dem Koordinatenursprung.

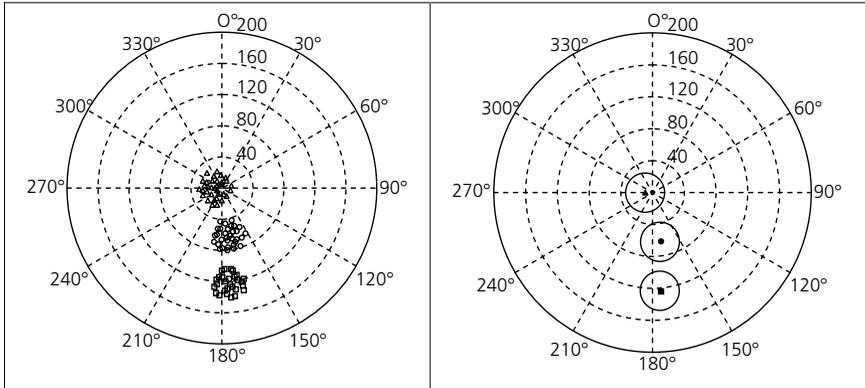


Abbildung 7-2 Auswuchten des Rotors. Links: Streuung der Messwerte in drei Auswuchtzuständen. Rechts: Mittelwerte der drei Auswuchtzustände, die Kreise zeigen die Streuung der Einzelwerte.

7.1.2 Bestimmung der Auflösungsgrenze

Zur Bestimmung der gravimetrischen Auflösung des Versuchsaufbaus wurden im nächsten Schritt gezielt Testmassen gesetzt und die daraus resultierenden Unwuchtsignale gemessen. Die Unwuchtsetzung erfolgte mittels Wuchtkitt, der in genau eingewogenen Portionen am Rand der Filterbecher angebracht wurde (Abb. 7-3 kleines Bild).

Zur Darstellung der weiteren Ergebnisse wurde die Restunwucht des Rotors aus Abbildung 7-2 in den Ursprung des Koordinatensystems gelegt, um die Beträge und Winkel der Testunwuchtsetzungen ohne diesen Restunwuchtanteil darstellen zu können.

Die Analysen erfolgten für folgende Drehzahlen: 1030 U/min, 2070 U/min, 4120 U/min. Die Messungen der gezielten Unwuchtsetzungen lieferten die **exaktesten Ergebnisse** (geringste Streuung) bei einer Drehzahl von **2070 U/min** und sind in Abbildung 7-3 aufgetragen. Es sind Messwerte für vier verschiedene Testmassen aufgetragen, die jeweils unter zwei verschiedenen Winkeln ($0^\circ + 340^\circ$) gesetzt wurden. Zusätzlich sind die theoretisch ermittelten Sollwerte eingezeichnet. Die Analysen bei 1030 U/min brachten kein befriedigendes Ergebnis, da die Messsignale zu klein sind, um die Unwuchtsetzung im Signalrauschen zu erkennen. Die Analysen bei 4120 U/min sollten die besten Ergebnisse liefern, da mit steigender Drehzahl das Messsignal zunimmt. Dies bestätigt sich in der höheren Auflösung, die bei 4120 U/min im Vergleich zu 2070 U/min erreicht wurde (siehe Fazit). Allerdings ergaben sich bei dieser hohen Drehzahl Probleme mit der Fixierung

und Formstabilität der Kitt-Testmassen, so dass eine vollständige Messreihe wie bei 2070 U/min nicht durchgeführt werden konnte.

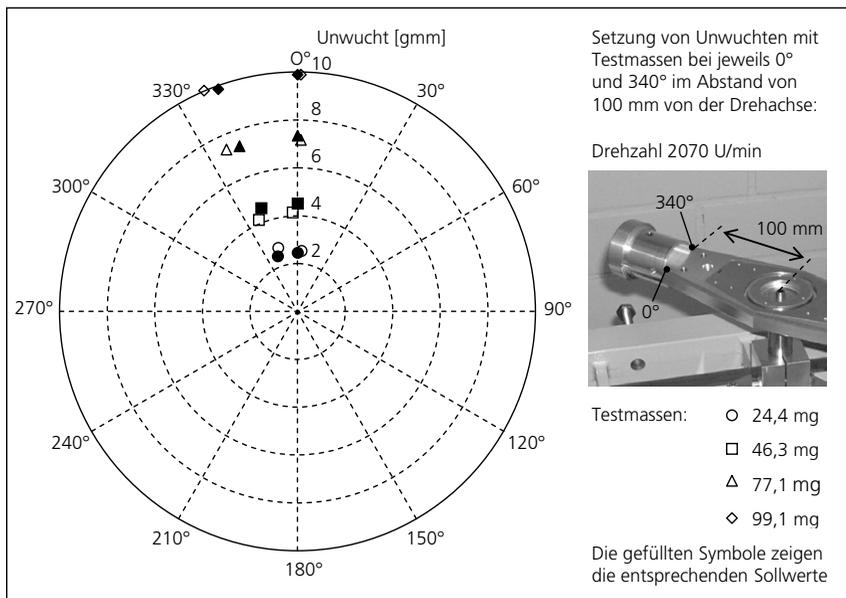


Abbildung 7-3 Unwuchtsetzungen zur Bestimmung der Genauigkeit der Massenbestimmung.

Die in Abbildung 7-3 erkennbaren Abweichungen zu den Sollwerten der Unwuchtsetzungen können allerdings nicht als Fehlermaß verwendet werden, da die Setzung der Testmassen (Wuchtkitt) nicht mit der notwendigen Präzision (Lage und Masse) erfolgen kann. Als relevantes Maß für die Auflösungsgrenze wird der 95 %-Streukreis der Mittelwerte, bezogen auf einen Radius von 150 mm (Filterboden), herangezogen.

Fazit: Mit dem vorhandenen Prüfaufbau können gravimetrische Auflösungen von 5,5 mg bei ca. 2000 U/min und 2,3 mg bei ca. 4000 U/min, jeweils bei 240 Sekunden Messzeit, erreicht werden. Damit lassen sich ohne zusätzliche Maßnahmen Rückstandsgewichte von 55 mg bzw. 23 mg nach VDA 19 oder ISO 16232 messen. Durch Optimierungen im Bereich Drehzahlgleichlauf (Motorregelung), Rotorsteifigkeit, Passung Rotor-Spindelachse und Lagerstabilität lässt sich bei der Weiterentwicklung zu einem industrietauglichen Messgerät ohne Änderung der Konzeption oder zusätzlichem, größerem Kostenaufwand eine Auflösung von ca. 0,7 mg erreichen. Damit können dann Rückstandsgewichte ab 7 mg regelwerkskonform gemessen werden, ein Bereich in dem gängige 4-stellige Analysewaagen eingesetzt werden.

7.2 Bestimmung von Rückhalterate und Trübschlag

7.2.1 Einfluss der Filterporenweite

Nach den Überlegungen in Abschnitt 6.4.2. ist zu erwarten, dass der Einfluss der Filterporenweite auf das gravimetrische Rückstandsgewicht erst bei größeren Porenweiten ausgeprägt ist, da der Massenhauptanteil der Testpartikel überwiegend durch die großen Teilchen und weniger durch die Vielzahl der kleineren Partikel bestimmt ist. Dies lässt sich durch Vorversuche zur Charakterisierung verschiedener Filtermembranen durch Vakuumfiltration belegen. Wie in Abbildung 7-4 links für Cellulosenitrat-Filter dargestellt, zeigen sich keine Unterschiede in der Rückhalterate für die 0,45 und die 0,8 μm -Membranen, wohingegen die Rückhalteraten für 5 und 8 μm deutlich absinken. Alle untersuchten Membranen zeigen bei kleinen Feststoffeinwaagen eine sinkende Rückhalterate bei FTD, so dass davon ausgegangen werden muss, dass auch bei den teilweise normativ festgelegten Membranen deutliche Messfehler bei der konventionellen gravimetrischen Analyse mittels Vakuumfiltration gemacht werden.

In der rechten Graphik der Abbildung 7-4 sind die entsprechenden Ergebnisse für zwei PET-Siebgewebe-Membranen dargestellt. Der große Sprung in der Porenweite von 5 auf 15 μm zeigt hier sehr große Abweichungen im Rückhaltevermögen insbesondere bei geringen Feststoffanteilen in der Testsuspension.

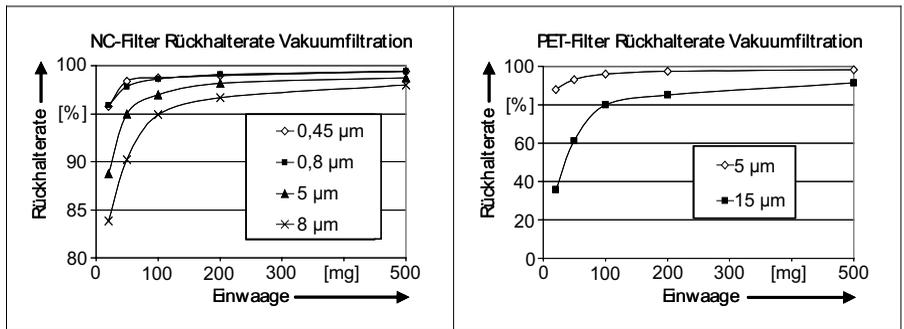


Abbildung 7-4 Rückhalteraten verschiedener Filter bei Vakuumfiltration von FTD

Für die Bewertung der Tauglichkeit einer Filterzentrifuge für die gravimetrische Analyse ist nicht das absolute Rückhaltevermögen relevant, sondern der direkte Vergleich mit den Werten der Vakuumfiltration. Dies ergibt die wesentliche Aussage zur Kompatibilität der beiden Verfahren. In Abbildung 7-5 sind die Ergebnisse für die beiden in den meisten Regelwerken vorgeschriebenen Filtertypen mit 0,8 und 5 μm Porenweite (siehe Tab. 3-2) dargestellt.

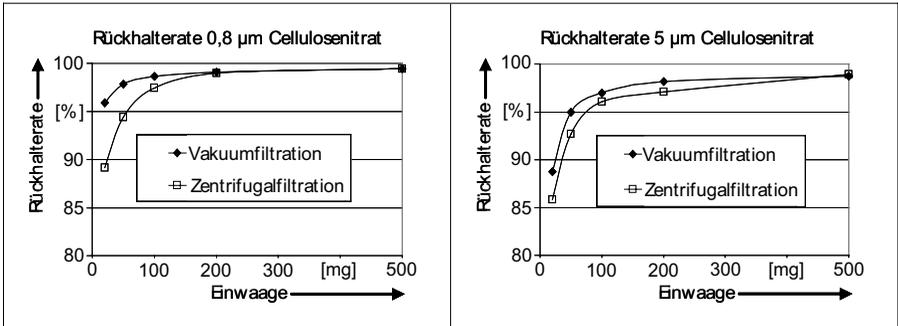


Abbildung 7-5 Vergleich der Rückhalteraten von Vakuumfiltration und Zentrifugalfiltration zur Prüfung der Kompatibilität beider Verfahren

Es zeigt sich eine weitgehende Übereinstimmung der Rückhalterate bei höheren Einwaagen ab 50 mg. Bei kleineren Einwaagen steigt sowohl der Feststoffdurchschlag bei beiden Filtrationsvarianten als auch die Differenz der entsprechenden Ergebnisse. Bei einer Einwaage von 20 mg fällt die Rückhalterate der Zentrifugalfiltration unter 90 % und überschreitet damit den in der Gravimetrie tolerierbaren Fehler von 10 % (siehe Kapitel 6.7).

Fazit: Bei den hier untersuchten Kombinationen aus normativ festgelegten Filtermembranen und FTD als Suspensionspartikel ergibt sich eine sehr gute Übereinstimmung der Rückhalteraten bei Vakuum- und Zentrifugalfiltration ab einem Feststoffgehalt von 50 mg.

7.2.2 Einfluss der Drehzahl

Der Einfluss von Drehzahlen zwischen 500 U/min und 4000 U/min auf das Rückhaltevermögen wurde in Kombination mit verschiedenen Filterporenweiten untersucht. Ein Unterschied, der sich mit Sicherheit auf die unterschiedlichen Drehzahlen zurückführen lässt, konnte nicht ermittelt werden. Selbst bei der größten untersuchten Porenweite von 8 µm bei einer Cellulosenitrat-Membran mit vergleichsweise hohem Feststoffdurchschlag war keine Drehzahlabhängigkeit der Rückhalterate erkennbar.

Diese Beobachtung lässt sich dadurch erklären, dass sich bereits in der ersten Phase der Beschleunigung der Zentrifuge der gesamte Feststoff durch den Dichteunterschied zu Wasser auf der Membran absetzt. Im weiteren Verlauf der Filtration wird dann das Wasser durch den abgesetzten Filterkuchen abgeschleudert.

Aufgrund dieses schnellen Absetzvorgangs zu Beginn der Rotation kommt es nicht zu einer Entmischung der Suspension durch eine beschleunigte Sedimentation der großen Partikel in der Suspension, wie dies in Kapitel 6.4.1 diskutiert wurde. Auch in REM-Analysen an Schnitten durch den Filterkuchen konnte keine Entmischung beobachtet werden. Was jedoch zu beobachten ist, ist der Einfluss der Corioliskraft bei größeren

Einwaagen auf die Gestalt des Filterkuchens. Durch Ihren Einfluss kommt es zu einer Erhöhung des Filterkuchens an der Seite des Filterbechers, die der Drehrichtung abgewandt ist (siehe Abb. 7-6). Ein Einfluss der Corioliskraft auf das Rückhaltevermögen wurde nicht gemessen.

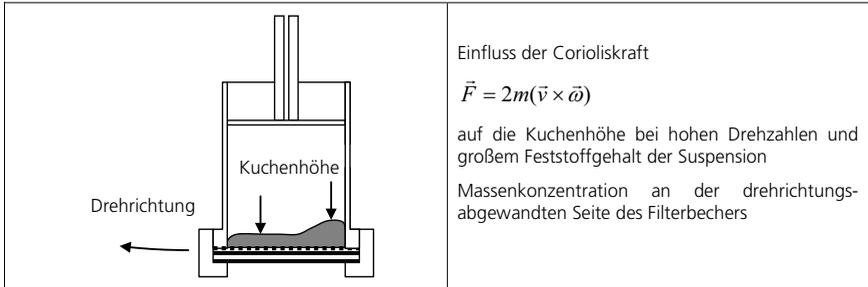


Abbildung 7-6 Einfluss der Corioliskraft auf die Kuchenhöhe

7.3 Bestimmung von Trocknungsgrad und Restfeuchte

Nach Tabelle 6-4 wird der erreichbare Trocknungsgrad bzw. die zurückbleibende Restfeuchte von der Drehzahl der Zentrifuge, der Spül- bzw. Trockenflüssigkeit und dem zu trocknenden Medium, also der Kombination aus Filtermembran, Feststoffart und Feststoffmenge, abhängig sein. Einen weiteren Einflussparameter wird mit Sicherheit die Schleuderzeit darstellen. Da das Ziel dieser Entwicklung ein Verfahren mit einer möglichst kurzen Analysezeit darstellt (Zielgröße max. 15 min) wird die Größe „Schleuderzeit“ in dieser Versuchsreihe nicht als freier Parameter untersucht, sondern als fixe Größe mit maximal 3 Minuten vorgegeben. Diese Notwendigkeit ergibt sich aus den relativ langen Messzeiten zur Bestimmung der Unwuchten, die in den Versuchen von Kapitel 7.1 ermittelt wurden. Bei den Spülflüssigkeiten wird Wasser mit einer Verdunstungszahl von 80 als schwer flüchtiges Medium mit leichtflüchtigem Ethanol (Verdunstungszahl 8,3) verglichen. Als zu trocknendes Medium wird zum einen eine leere, Alkohol kompatible 0,8 µm Celluloseacetat-Membran verwendet und im Vergleich dazu eine identische Membran mit einer abgeschiedenen Feststoffmasse von 40 mg FTD. Bei den Analysen an der leeren Membran werden die Filterbecher bei jedem Versuch mit 20 ml Wasser bzw. Ethanol befüllt, die Flüssigkeit abgeschleudert und der Filter 3 Minuten bei verschiedenen Drehzahlen geschleudert. Die Ergebnisse zeigt Abbildung 7-7 links. Entsprechend wurden die Analysen mit Filterkuchen durchgeführt. Zur Abscheidung des Filterkuchens wurde vor der Befüllung mit Spülflüssigkeit und dem Trockenschleudern eine Filtration von 20 ml wässriger Suspension mit 40 mg FTD durchgeführt (Ergebnisse siehe Abb. 7-7 rechts).

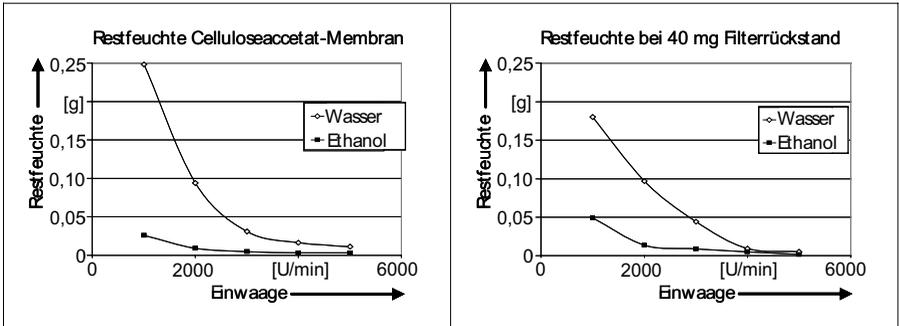


Abbildung 7-7 Vergleich der Trocknungsgrade bei Spülung mit Wasser oder Ethanol: links leere Filtermembran, rechts Filtermembran mit Feststoffrückstand

Die Ergebnisse dieser Trocknungsversuche bestätigen die Überlegungen aus Kapitel 5.3: Die erreichbare Restfeuchte von Filter und Filterkuchen hängt stark von der Drehzahl der Zentrifuge ab. Eine vollständige oder auch hinreichende Trocknung ist bei Wasser als Spülmedium nicht erreichbar. Die Restfeuchte bei 5000 U/min und 3 Minuten Schleuderzeit liegt bereits bei der leeren Membran bei >10 mg, was im Bereich der zu wiegenden Rückstände liegt und damit nicht toleriert werden kann. Der Einfluss der unterschiedlichen Oberflächenspannungen von Wasser und Ethanol ist ebenfalls gut zu erkennen: Die Kurven für die Restfeuchte bei Ethanolspülung liegen im ganzen Drehzahlbereich deutlich unter denen von Wasser. D. h. die geringeren Kapillarkräfte des Alkohols führen zu einer schnelleren Entfeuchtung. Im Bereich sehr geringer Restfeuchten bei hohen Schleuderdrehzahlen, kommt es bei der Ethanolspülung ab 4000 U/min zu einer vollständigen Trocknung aufgrund der geringeren Verdunstungszahl und damit höheren Verdunstungsrate. Allerdings ist eine leichte Aufnahme von Ethanol durch die Dichtungen des Filterbeckens zu verzeichnen, die sich in einer scheinbaren Restfeuchte von etwa 3 mg bei 5000 U/min äußert. Diese Restmenge an Ethanol entweicht nur über einen sehr langen Zeitraum (Stunden), so dass nicht eine Verdunstung von Restfeuchte vorliegt, sondern eine schleichende Freigabe aus den Dichtungselastomeren. Dies lässt sich durch die Wahl anderer Dichtungsmaterialien vermeiden.

Fazit: Bei einer Spülung mit Ethanol und einer Schleuderzeit von 3 Minuten kann ab einer Drehzahl von 4000 U/min eine Restfeuchte von Analysefilter und Feststoffrückstand erreicht werden, die unterhalb der gravimetrischen Auflösung des Testaufbaus liegt. Damit ist ein für die Analysen hinreichender Trocknungsgrad erreicht.

7.4 Zeitbedarf der Analysen

Der Gesamtzeitbedarf für eine gravimetrische Analyse setzt sich aus einem Fixbetrag und einem variablen Anteil zusammen. Bei der Vakuumfiltration besteht der Fixbetrag aus dem Zeitbedarf für das Wiegen der Filter vor und nach der Filtration sowie der Trocknung

und Abkühlung der Filter. Bei der Zentrifugalfiltration setzt sich dieser Anteil entsprechend aus den Zeitbeiträgen für die Unwuchtmessung und die Schleudertrocknung zusammen. Der Zeitbedarf für die Messung der Unwucht wurde in Kapitel 7.1 bei der Ermittlung der gravimetrischen Auflösung auf 4 Minuten festgelegt, um eine präzise Mittelung der Ergebnisse zu ermöglichen. Die Zeit bis zur vollständigen Trocknung von Filter und Filterkuchen ergab sich bei den Analysen in Kapitel 7.3 bei Schleuderdrehzahlen von 4000-5000 U/min zu 3 Minuten. Damit ergibt sich nach Tabelle 7-1 etwa ein **Faktor 8** (92 min/11 min), um den der Fixbetrag der gravimetrischen Analyse durch Vakuumfiltration größer ist, als bei der Analyse in einer Filterzentrifuge.

Analysezeit Vakuumfiltration		Analysezeit Zentrifugalfiltration	
Manuelles Wiegen vor Filtration	1 min	Unwuchtmessung vor Filtration	4 min
Filtration	variabel	Filtration	variabel
Spülung/Kuchenwaschung	variabel	Spülung/Kuchenwaschung	variabel
Ofentrocknung + Abkühlung *)	Ca. 90 min	Schleudertrocknung	3 min
Manuelles Wiegen nach Filtration	1 min	Unwuchtmessung nach Filtration	4 min
Analysezeit Σ	Fixbetrag (ca. 92 min) + variabler Anteil (Filtration/Spülung)	Analysezeit Σ	Fixbetrag (11 min) + variabler Anteil (Filtration/Spülung)
*) Bei sehr genauen Analysen, bei denen eine Vorkonditionierung der Filter notwendig wird, erhöhen sich die Zeiten für die Vakuumfiltration um weitere 1,5 Stunden (siehe auch Tabelle 2-1)			

Tabelle 7-1 Analysezeiten im Vergleich

Der Zeitbedarf für die eigentliche Filtration sowie die Spülung und Kuchenwaschung ist bei beiden Verfahren eine variable Größe. Um auch für diese Werte eine Größenordnung zu bekommen, wurden Vergleichsfiltrationen durchgeführt. Es wurden jeweils Volumina von 20 ml Suspensionen - Wasser und verschiedene Massenanteile FTD - filtriert (Celluloseacetat 0,8 µm) und mit 20 ml Wasser nachgespült. Die Vakuumfiltration erfolgte mit einer Standardlabornutsche, die Zentrifugalfiltration bei 3000 U/min. Die Massenanteile FTD wurden in vier Stufen zwischen 200 mg und 800 mg variiert.

Die Ergebnisse der Vergleichsfiltrationen sind in Abbildung 7-8 aufgetragen. Wie erwartet, nimmt die Filtrations- und Spülzeit mit zunehmendem Feststoffanteil in den Suspensionen zu. Die Kurve für die Vakuumfiltration liegt etwa um den **Faktor 5** über der der Zentrifugalfiltration, d. h. die Zentrifugalfiltration benötigt nur etwas 20 % der Zeit einer konventionellen Vakuumfiltration.

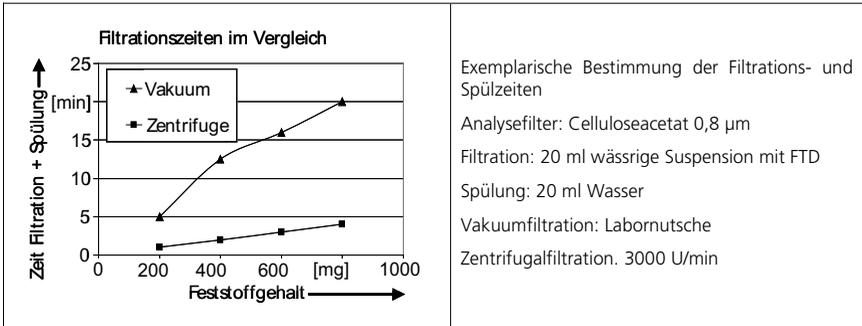


Abbildung 7-8 Vergleich der Filtrationszeiten für Vakuum- und Zentrifugalfiltration

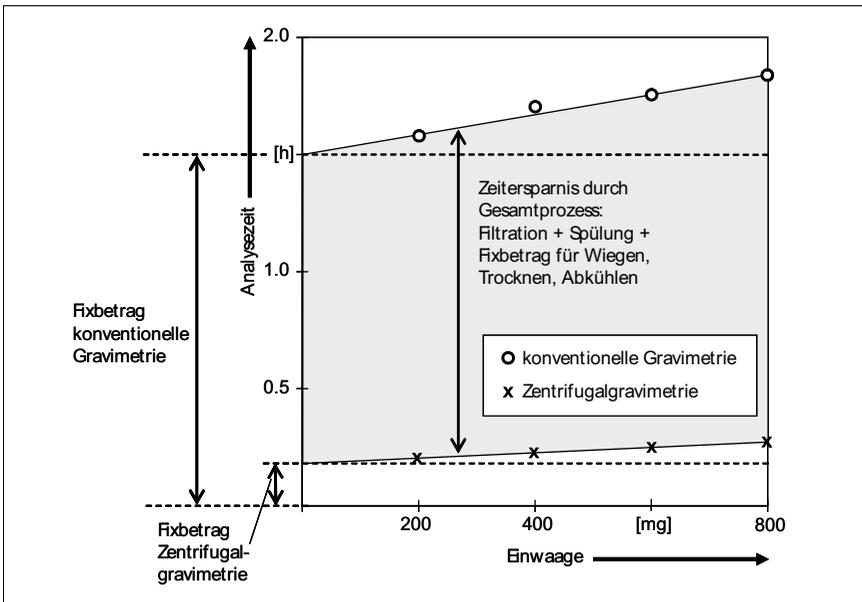


Abbildung 7-9 Zeitersparnis durch die gravimetrische Analyse in einer Filterzentrifuge im Vergleich zur Vakuumfiltration

In Abbildung 7-9 sind dieselben Messergebnisse zusammen mit den dazugehörigen Fixbeträgen für die konventionelle Gravimetrie und die Zentrifugalgravimetrie aufgetragen. Der jeweilige Abstand zwischen den beiden Messwertkurven (grau hinterlegt) entspricht der Zeitersparnis durch den Einsatz des neuen Verfahrens. Die Abstände der Messwert-

kurven zu den jeweiligen gestrichelten Geraden entsprechen dem Zeitbedarf für die eigentliche Filtration und Spülung.

Fazit: Durch die Gravimetriebestimmung und Schleudertrocknung der Analysefilter in einer Zentrifuge lässt sich der **konstante Anteil** der Analyse um etwa einen **Faktor 8** beschleunigen. Der **variable Anteil** der Analyse, die Filtration und Spülung bzw. Kuchenwaschung, erfolgt in der Zentrifuge bei 3000 U/min um den **Faktor 5** schneller als in einer konventionellen Vakuumfiltration. Damit ist es möglich den in Kapitel 3.4 abgeleiteten maximalen Zeitbedarf von 15 Minuten einzuhalten und die Gesamtanalysezeit auf einen Bruchteil des bisherigen Zeitbedarfs für eine konventionelle gravimetrische Analyse zu reduzieren.

7.5 Tests zu Befüll- und Spülkonzepten

Um sicher zu stellen, dass die einzelnen Aspekte der Zentrifugalfiltration getrennt und ohne weitere Störgrößen untersucht werden konnten, wurden die bisherigen Versuche mit den Filterbechern durchgeführt, die für Einzelanalysen konzipiert wurden (siehe Abb. 6-15 links). Die Filterbecher wurden dabei direkt und manuell mit Probensuspension bzw. Spülflüssigkeit befüllt. Der Verlust oder die Verschleppung von Probensuspension wurde damit minimiert und eine etwaige Sedimentation von Feststoffpartikeln in Zuleitungen ausgeschlossen. In den Tests zu Befüll- und Schleuderkonzepten werden nun Untersuchungen mit dem zweiten Satz Filterbecher durchgeführt, die während der Rotation über Kanäle im Rotor mit Probensuspension und Spülflüssigkeit „semikontinuierlich“ befüllt werden können, wie in Kapitel 6.6 beschrieben.

Die Fragestellung, die dabei untersucht werden soll, ist neben der Klärung der prinzipiellen Machbarkeit die Bestimmung der abgeschiedenen Feststoffmenge und damit die Vergleichbarkeit der Ergebnisse von Einzelprobenanalyse und semikontinuierlicher Analyse. Die Basis für einen Vergleich bilden die Analysen zur Bestimmung der Rückhalterate bei Zentrifugalfiltration, die mit einem $0,8\ \mu\text{m}$ Cellulosenitratfilter durchgeführt wurden und in Abbildung 7-5 links dargestellt sind.

Die Ergebnisse dieser Vergleichsuntersuchungen zeigt Abbildung 7-10 in den beiden oberen Graphiken. Die beiden Messungen unterscheiden sich lediglich darin, dass bei der zweiten Versuchsreihe (rechts) für die semikontinuierliche Analyse eine größere Menge an Nachspülflüssigkeit verwendet wurde. So können die Unterschiede von zunächst fast 10% im Vergleich zur Einzelanalyse auf etwa 5% reduziert werden. Dadurch konnte gezeigt werden, dass die Unterschiede in den Rückhalteraten nicht durch Unterschiede im Filtrationsprozess hervorgerufen werden, sondern dass Partikel auf dem Weg der Befüllung z. B. durch Sedimentation verloren gehen und zunächst nicht in den Filterbecher gelangen. Durch intensiveres Nachspülen können diese Partikel wieder der Analyse zugeführt werden. In der unteren Graphik der Abbildung 7-10 sind die Ergebnisse in einer normierten Darstellung aufgetragen. Dabei wurden die Rückhalteraten der Einzelanalysen auf 100 % gesetzt und die dazugehörigen prozentualen Rückhalteraten der semi-

kontinuierlichen Analyse errechnet und gemittelt. In dieser Darstellung lässt sich die Steigerung der Rückhalterate durch Erhöhung der Spülmenge gut ablesen.

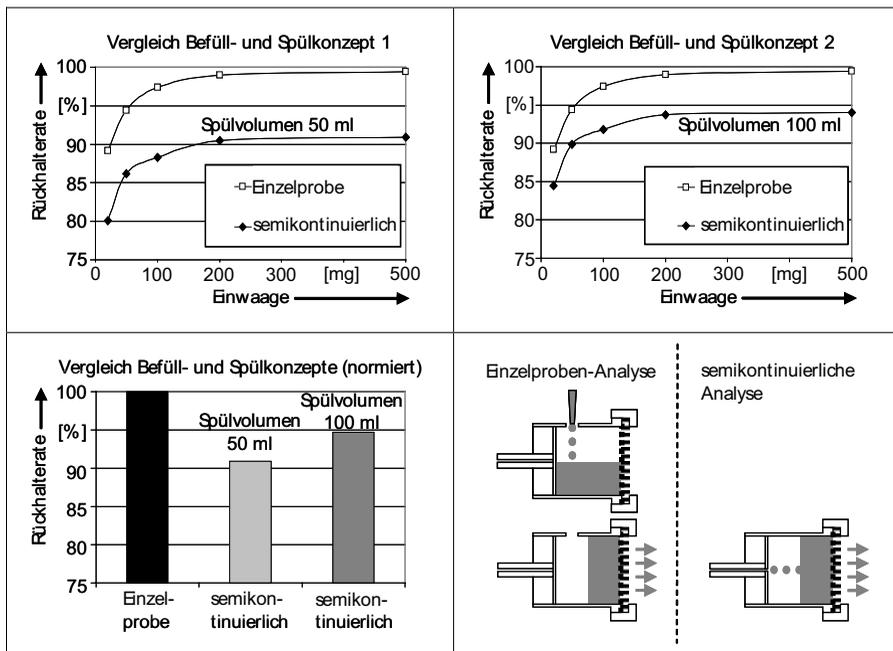


Abbildung 7-10 Vergleich der Rückhalteraten von Einzelanalysen und semikontinuierlichen Analysen mit einer Befüllung der Filterbecher durch den Rotor

Fazit: Durch Einsatz einer semikontinuierlichen Befüllung und Spülung (Flüssigkeitsdosierung bei laufendem Rotor) lassen sich die Analysezeiten weiter verkürzen, da das zweimalige Beschleunigen und Anhalten des Rotors entfallen kann. Die Rückhalterate des Feststoffanteils auf der Filtermembran unterscheidet sich dabei nicht von den Werten, die bei einer Einzelprobenbefüllung erreicht werden. Die dennoch ermittelten geringeren Feststoffwerte ergeben sich durch einen Partikelverlust durch Sedimentation in der Zuleitung und im Rotor. Dieser Verlust kann durch eine intensivere Nachspülprozedur deutlich reduziert werden und kann durch konstruktive Optimierung der Zuleitungskanäle weiter verbessert werden.

7.6 Bewertung der industriellen Anwendbarkeit des Verfahrens

Die Erprobung und Bewertung des Verfahrens hat gezeigt, dass durch den Einsatz einer Filterzentrifuge mit integrierter Unwuchtsensorik der Feststoffgehalt von Suspensionen

wesentlich schneller bestimmt werden kann, als mit Vakuumfiltration mit anschließender Trocknung und Wägung der Analysefilter. Es konnte gezeigt werden, dass das neue Verfahren zur Durchführung regelwerkskompatibler Analysen einsetzbar ist und in welchem Rahmen die Ergebnisse zu den konventionellen Analysen vergleichbar sind (siehe Abb. 7-11). Mit dem realisierten Testaufbau und der verwendeten Signalauswertung konnte nachgewiesen werden, dass die gravimetrische Auflösung einer solchen Analysezentrifuge in den Bereich der Nachweisgrenzen einer (4-stelligen) Laborwaage gebracht werden kann.

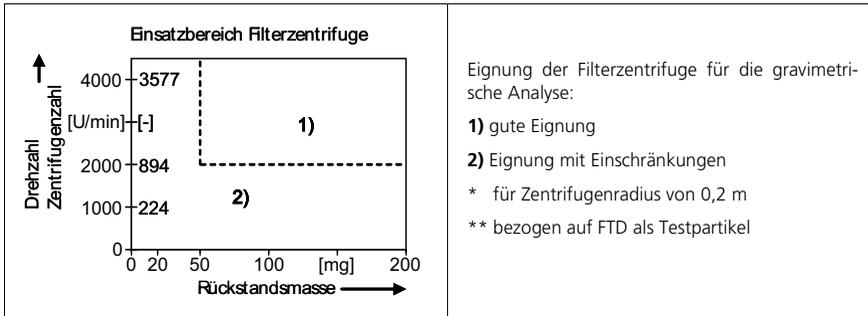


Abbildung 7-11 Einsatzbereich der Analysefilterzentrifuge, in dem nach Stand der Tests vergleichbare Ergebnisse mit der konventionellen gravimetrischen Analyse erzielt werden können.

Da das neue Analyseverfahren auf denselben Wirkprinzipien beruht wie die konventionelle gravimetrische Analyse (Filtration, Trocknung und Wägung), ist es ebenso universell einsetzbar und durch die Integration in ein Gerät wesentlich kompakter.

Die an das Verfahren zur schnellen Analyse von Partikeln in Suspensionen gestellten Anforderungskriterien konnten vollständig erfüllt werden, unter Berücksichtigung der übergeordneten Anforderungen in der Automobilindustrie, wie ein geeignetes Sicherheitskonzept und die Ermittlung der Prüfprozeßeignung. Damit konnte die Basis für die Weiterentwicklung hin zu einem Industrie tauglichen Analysegerät für die Prozessüberwachung erarbeitet werden. Die Potenziale, die sich für die Weiterentwicklung ableiten lassen, sind in Tabelle 7-2 aufgeführt. und lassen sich zu den folgenden beiden Hauptpunkten zusammenfassen:

- Einsatz einer präziseren Mechanik für den rotierenden Teil der Zentrifuge, d. h. die Verwendung einer höherwertigen Spindel, eines steiferen Rotors und einer konstanteren Drehzahlregelung, um noch stabilere Unwuchtsignale zu erreichen. Damit kann die Messzeit weiter verkürzt und die gravimetrische Auflösung weiter gesteigert werden.
- Weitere Integration aller Komponenten wie Sicherheitstechnik, Energieversorgung und Steuerung, um ein kompaktes Laborgerät darstellen zu können.

Kriterium	Detaillierung	Anforderung	Weitere Potenziale für die Industrialisierung
Schnellere Analyse (muss)	Verzicht auf manuelle Schritte durch Integration in ein Gerät	erfüllt	Schnellere Unwuchtmessung (kürzere Mittelung) durch den Einsatz präziserer Mechanik (z. B. Lager)
	Schnellere Filtration	erfüllt	
	Schnelle Trocknung	erfüllt	
Kompatibilität zu Regelwerken (muss)	Medienverträglichkeit	erfüllt	Steigerung der unteren Nachweisgrenze durch den Einsatz präziserer Mechanik (z. B. steiferer Rotor)
	Dieselbe untere Nachweisgrenze	erfüllt	
	Geeignet für dieselben Proben volumina	erfüllt	
Vergleichbare Ergebnisse (muss)	Ergebnisse identisch oder umrechenbar – gleicher Abscheidegrad und vollständige Trocknung wie bei der Vakuumfiltration	erfüllt	-
Hohe Nachweisempfindlichkeit (soll)	Dieselbe gravimetrische Auflösung	erfüllt	Siehe untere Nachweisgrenze
Universell einsetzbar (soll)	Einsetzbar für unterschiedliche Filtermembranen	erfüllt	Automatisierter Wechsel der Analysefilter zur weiteren Beschleunigung.
	Geeignet für verschiedenste Proben volumina	erfüllt	
Kompakt (kann)	Labortauglicher Footprint	bedingt erfüllt	Aufbau und Steuerung kompakter
Sicherheit	Schutz vor Chemikalien und Dämpfen und Explosionsschutz	erfüllt	Integration von mechanischem und Chemikalienschutz in ein Gehäuse
	Mechanischer Schutz	erfüllt	
Prüfprozesseignung nach VDA 5	Prüfmittelverwendbarkeit	ermittelt	Erneute Ermittlung für Seriengerät
	Prüfprozesseignung	ermittelt	

Tabelle 7-2 Erfüllung der Anforderungskriterien und Potenziale für die Industrialisierung der Analysefilterzentrifuge

8 Zusammenfassung und Ausblick

Zur Sicherung von Qualität und Ausbeute spielt die Sauberkeit von Produkt und Produktion eine immer wichtigere Rolle. Die technischen Entwicklungen der letzten Jahre haben speziell in der Automobil- und Hydraulikindustrie dazu geführt, dass zur Produktion von „technisch sauberen“ Teilen und Systemen große Anstrengungen unternommen werden. Der Trend zu stetig steigenden Leistungsdichten und die gleichzeitige Einhaltung immer strengerer Umweltauflagen, sowie das wachsende Bedürfnis der Kunden nach Sicherheit und Fahrkomfort sind nach wie vor ungebrochen. Dies hat dazu geführt, dass die im Fahrzeug verbauten Aggregate immer höher belastet und enger toleriert werden, was in zunehmenden Maße mit einer Sensibilität hinsichtlich Partikelverunreinigungen einhergeht. In diesem Zuge hat sich die Bauteilsauberkeit in den betroffenen Branchen zu einer Qualitätsgröße entwickelt, die im Kunden-Lieferantenverhältnis spezifiziert wird und messtechnisch erfasst werden muss.

Im Laufe des Produktionsprozesses und des späteren Betriebs kommen die sauberkeitskritischen Teile und Aggregate mit einer Vielzahl von Flüssigkeiten in Kontakt, deren Partikelgehalt für die spätere funktionsrelevante Erzeugnissauberkeit entscheidend ist. Der steigende Bedarf an Überwachung dieser Flüssigkeiten kann durch die etablierten Analyseverfahren, allen voran die in zahlreichen Regelwerken standardisierte gravimetrische Analyse, nicht mehr gedeckt werden. Der weitgehend manuelle Ablauf aus Vakuumfiltration der zu untersuchenden Flüssigkeit, Ofentrocknung des Analysefilters und gravimetrischer Rückstandsbestimmung durch Differenzwägung wird dem dramatisch steigenden Probenaufkommen nicht mehr gerecht. Ebenso lässt sich die Forderung der Industrie nach schneller Sauberkeitsmesstechnik zum Aufbau von kurzen Regelkreisen nicht mit diesem etablierten Verfahren erfüllen, da die einzelnen Schritte, die zur gravimetrischen Rückstandsbestimmung notwendig sind, sich im Labor zu Gesamtanalysezeiten von mehreren Stunden summieren können. Insbesondere bei der Untersuchung von Flüssigkeiten mit hohem (Pigment-) Schmutzaufkommen kann die Vakuumfiltration aufgrund der dichten Kuchenstruktur des Filtrationsrückstands sehr zeitaufwändig werden oder fast gänzlich zum Stillstand kommen. Ein geeignetes schnelles Analyseverfahren, das regelwerkskonform zu den bestehenden Gravimetriestandards arbeitet und Analyseergebnisse liefert, die mit der langjährig erarbeiteten Datenbasis bei den betroffenen Firmen kompatibel sind, ist derzeit nicht verfügbar.

Zur zielgerichteten Entwicklung eines neuen Verfahrens für die schnelle Feststoffmessung in Suspension wurden zunächst die in der Produktion und im Betrieb von Automobil- und Hydraulikkomponenten eingesetzten Suspensionen hinsichtlich Medium und Kontaminationspartikeln analysiert. Zusammen mit den Randbedingungen, die sich aus den etablierten Gravimetriestandards ergeben, wurden Anforderungen an das neue Verfahren abgeleitet. Die Spiegelung dieser Anforderungen an bestehenden Messtechniken zur Charakterisierung von Partikeln in Flüssigkeiten ergab keinen Ansatzpunkt für eine Neuentwicklung. Als sehr aussichtsreich hingegen zeigte sich die Integration der drei Analyseschritte

Filtration, Trocknung und Wägung in ein einziges rotierendes System – eine Analysezentrifuge.

Die Konzeption und Realisierung einer Analysezentrifuge, die den gestellten Anforderungen gerecht werden soll, erfolgte unter Berücksichtigung der Notwendigkeiten einer schnellen Filtration, einer vollständigen Trocknung und einer präzisen Massenbestimmung des Feststoffrückstandes. Die Basis des hierfür entwickelten und realisierten Prüfaufbaus bildet eine Becherzentrifuge, die mit einer Unwuchtsensorik ausgestattet wurde. Über den Filterboden der rotierenden Becher ist es möglich, die zu untersuchenden Suspensionen durch den im Vergleich zur Vakuumfiltration extrem großen Zentrifugaldruck sehr schnell zu filtrieren. Die Trocknung des Feststoffrückstandes auf dem Filter erfolgt ebenfalls durch Schleudern, unterstützt durch die Spülung mit einem leicht flüchtigen Medium. Die umlaufende Masse des trockenen Feststoffrückstands führt zu einer Unwucht, die detektiert wird. Die Differenz aus Grundunwucht der leeren Zentrifuge und Unwucht nach der Filtration ergibt einen Messwert, der unmittelbar proportional zur abgeschiedenen Masse und damit zum ursprünglichen Feststoffgehalt in der Flüssigkeit ist.

Darauf aufbauend wurde eine Methode zur Auslegung und Durchführung von Analysefiltrationen entwickelt. Die Erfassung und Auswertung der Unwuchtsensorsignale bildete dabei die Basis für eine präzise Wägung der Feststoffrückstände. Für den Filtrationsverlauf und den abfiltrierbaren Massenanteil ist das Zusammenspiel von Filtermembran und Suspension – insbesondere der Partikelgrößenverteilung – entscheidend. Für die Auswahl von Analysefiltern und die Charakterisierung des Filtrationsverlaufs wurde eine Vorgehensweise vorgeschlagen. Im Hinblick auf einen späteren industriellen Einsatz, wurden verschiedene Prozessstrategien für einen optimierten Analyseablauf entwickelt, unter anderem Varianten bei denen das Befüllen der Zentrifuge mit Testsuspension im rotierenden Zustand möglich ist. Dadurch und durch den Einsatz von zwei Analysebechern ist es gelungen, mehrere Analysen nacheinander durchzuführen, ohne die Zentrifuge anzuhalten. Da das entwickelte Verfahren in der Automobil- und deren Zulieferindustrie eingesetzt werden soll, wurde die Prüfprozesseignung nach VDA 5 untersucht. Großes Augenmerk wurde ebenfalls auf ein schlüssiges Sicherheitskonzept für den Betrieb der Zentrifuge gelegt.

Die abschließende Verifizierung des Verfahrens erbrachte den Nachweis, dass die hier entwickelte Analysezentrifuge als neuartige, schnelle und exakte Alternative zur etablierten, standardisierten, gravimetrischen Feststoffbestimmung bestehen kann. Hierzu wurden umfangreiche Tests mit polaren und unpolaren Lösemitteln durchgeführt, das Abscheideverhalten von polydispersen Teststäuben untersucht, jeweils in Kombination mit etablierten und/oder standardisierten Analysefiltern. Durch die Bestimmung der Frequenz abhängigen gravimetrischen Auflösung der Zentrifuge wurde die Prüfmittelverwendbarkeit untersucht. Die Kombination von optimalen Filtrationsdrehzahlen und Analysedrehzahlen führte zu einer Geräte spezifischen Schleuderstrategie.

Zusammenfassend zeigt die Verifizierung des Verfahrens die Erfüllung folgender Anforderungskriterien:

- Schnelle Analyse (der Filtrationsverlauf konnte um den Faktor 5 beschleunigt werden, die Gesamtanalysezeit konnte von 2-4 Stunden bei der konventionellen Gravimetrie auf unter 15 Minuten in der Zentrifuge reduziert werden).
- Kompatibilität zu etablierten Gravimetrieregeln
- Vergleichbarkeit der Ergebnisse mit Daten aus konventionellen gravimetrischen Analysen
- Universelle Einsetzbarkeit für ein weites Spektrum an Suspensionen
- Kompaktheit, zur Analyse ist nur ein Gerät notwendig, nicht drei einzelne Gerätschaften, wie bei der konventionellen gravimetrischen Analyse

Das entwickelte Verfahren zur schnellen, gravimetrischen Bestimmung von Kontaminationspartikeln in Suspensionen wurde von der Fraunhofer Gesellschaft patentiert /Rochowicz 2005/. Die Analysefilterzentrifuge bietet eine breite Basis auch für andere Anwendungen und Weiterentwicklungen:

- Das Verfahren lässt sich nicht nur zur Analyse von Verunreinigungen in Flüssigkeiten einsetzen, sondern ebenso zur Erfassung jeglicher Partikel. So besteht die Möglichkeit beispielsweise den Pigmentanteil in Lacken, die Masse der Wirkstoffträger in Medikamenten oder die Abrasivstoffe in Lappmitteln zu bestimmen. Insbesondere im nanoskaligen Partikelbereich kommen hier die Vorteile der beschleunigten Filtration zum Tragen.
- Durch die Messung von Betrag und Phase des Unwuchtsignals ist ein Ausbau des Verfahrens auf Rotoren mit mehr Filterbechern, als die momentan realisierten zwei, möglich. Dadurch könnten weitere Analysen durchgeführt werden ohne den Rotor anzuhalten und die Analysefilter zu wechseln. Der Probendurchsatz lässt sich so noch weiter steigern.

9 Summary

Product and production cleanliness are becoming more and more important issues in order to guarantee quality and yield. As a result of the technical developments achieved over recent years, especially in the automotive and hydraulic industries major efforts are being made in the manufacture of “technically clean” components and systems. The trends towards constantly increasing power densities as well as the simultaneous requirement to comply with ever-stricter environmental standards - not to mention customer demands for improved safety and driving comfort - remain unbroken. Consequently, aggregates built into automobiles need to withstand increased stress and have lower tolerance levels, resulting in a rising sensitivity with regard to particulate contamination. In these industrial sectors, component cleanliness has therefore become a quality factor to be measured and specified in customer-supplier relationships.

During the manufacturing process and later operation, the cleanliness-sensitive components and aggregates come into contact with numerous fluids with critical particle loads as far as the later functionally-relevant product cleanliness level is concerned. Established analysis procedures, especially normed gravimetric analysis which is found in many standards, are unable to meet the mounting requirement to monitor such fluids. The essentially manual sequence of filtering the test fluid by vacuum, oven-drying the analysis filter and determining the gravimetric residue through differential weighting is unable to cope with the dramatically increasing number of samples to be tested. Additionally, industrial demands for faster methods to determine cleanliness levels in order to achieve shorter control loops can also not be met using this established technique. This is because the individual gravimetric analysis steps which are carried out in the laboratory can take up to several hours. Especially when testing fluids with high (pigment) contamination levels, vacuum filtration can become extremely time-consuming or almost come to a halt due to the dense cake structure of the filtration residue. At the present time, there is no suitable fast analysis technique which is non-conform with existing gravimetric standards and gives analysis results compatible with the databases acquired by the relevant companies over many years.

In order to develop a new procedure for rapidly measuring solids held in suspension, the suspensions used in the manufacture and operation of automotive and hydraulic components were first analyzed with regard to their media and contamination particle content. The demands of such a new technique were derived by taking general requirements from established gravimetric norms into consideration:

- **Rapid analysis:** In order to cope with the constantly increasing number of samples to be analyzed as well as to produce measurement data which can be fed back to the production in real-time for quality control, the existing three-step manual method needs to be significantly accelerated. Because state-of-the-art gravimetric analysis requires varying lengths of time depending on the fluid concerned, particle content and size distribution, the aim of the new technique is to

markedly shorten the process, especially in time-consuming cases. The target is a time requirement of max. 15 min per analysis.

- **Compatible with norms:** The new analysis technique must be suitable for determining solids held in suspension, as laid down in the norms applied in industry. This means that it must be possible to adapt the analysis technique to various fluids, different sample volumes, varying particle counts as well as to lower detection levels which, up till now, have been defined by the filter pore size.
- **Comparison of results:** Because gravimetric analysis has established itself in the relevant industries and productions over many years, comprehensive data are often available for use in quality assurance and control. Some of the analyses are carried out in central laboratories or by service providers who supply a high number of internal or external customers with analysis results. When implementing a new technique, it has to be possible to link these measurement data seamlessly with previous results, i.e. ideally they are identical or can be converted using a known correlation.
- **Universal application:** In order to keep investment and operating costs for the user as low as possible, it should be possible to implement the new analysis device universally, i.e. adaptable at low cost to a broad spectrum of applications, for example, different quantities of fluids or varying lower detection levels. In this way, the need to purchase different devices for different applications can be avoided.
- **Compact:** For current state-of-the-art gravimetric analysis, three separate pieces of equipment are utilized (filter unit, oven, weighing scales). With the new technique, all the necessary functions should be integrated into one device in order to save space in the laboratory. Ideally, the new method can be built as a sensor in such a compact way that it is not only suitable for laboratory analysis (offline or at-line) but also for direct integration into production equipment or systems for inline monitoring without the need to take samples.
- **General conditions:** As combustible liquids are also tested when analyzing production or operating fluids, the new analysis system has to be integrated into an appropriate **safety concept**. For use in quality assurance in the automotive industry, the new technique must comply with the corresponding capacity requirements laid down in VDA Volume 5 - **Test process acceptability**.

A comparison of these requirements with existing test techniques for characterizing particles in fluids gave no input for a new development. However, an integration of the three analysis steps of filtration, drying and weighing into a single rotating system seemed very promising – an analysis centrifuge.

In order for the analysis centrifuge to meet requirements, it was designed and realized taking the necessity for fast filtration, thorough drying process and accurate measurement of the mass of solid residues into consideration. The basis of the test bench developed and constructed for this was formed by a beaker centrifuge equipped with an un-

balance sensor. The test suspensions can be filtered via the filter base of the rotating beaker with a much higher centrifugal force than can be achieved with vacuum filtration. Centrifugation, aided by rinsing with a highly-volatile medium, is also used to dry the solid residue on the filter. The rotating mass of dry solid residue leads to an imbalance which is detected. The difference between the base imbalance of the empty centrifuge and the imbalance after filtration gives a value which is directly proportional to the mass deposited and thus to the original quantity of solids held in suspension in the fluid.

This knowledge was then used to develop a method for performing analysis filtration. The recording and analysis of the signals sent by the unbalance sensor formed the basis for accurately weighing solid residues. The interaction of filter membrane and suspension -especially particle size distribution - are decisive regarding the filtration process and the mass fraction which can be filtered off. For this, a selection and characterization procedure was recommended. With a later industrial application in mind, various process strategies were developed for an optimum analysis procedure, including variations whereby the centrifuge can be filled with test suspensions while it is rotating. In consequence, and also by using two analysis beakers, several analyses can be performed in sequence without having to stop the centrifuge. To ensure process suitability, the new analysis system was investigated with regard to inspection equipment usability by determining gravimetric resolution as well as the suitability of the overall process by determining extended measurement uncertainty. As a centrifuge forms the basis of the analysis technique, not only the hazards of the evaporation and explosion of combustible liquids were taken into account in the safety concept but also mechanical protection aspects in case the rotor should break.

The aim of the subsequent verification was to prove that the analysis centrifuge is a suitable new, fast and accurate alternative to the established normed gravimetric solid mass analysis. To achieve this objective, comprehensive tests were carried out using polar and non-polar solvents and the deposition process of polydisperse test dusts investigated, combined in each case with established and/or normed analysis filters. Inspection equipment usability was assessed by determining the gravimetric resolution of the centrifuge in dependence upon frequency. The combination of optimum filter revolutions and analysis revolutions resulted in a centrifuge strategy specific to each device.

A summary of verification of the technique is given below with regard to the fulfillment of the following requirement criteria:

- Rapid analysis - the filtration process could be carried out 5-times faster; using the centrifuge, the overall analysis time of 2-4 hours required for traditional gravimetry could be reduced to less than 15 minutes.
- Compatibility with established gravimetric norms - the same analysis filters could be utilized and it was possible to analyze quantities of fluids ranging from a few milliliters to several liters.

- Comparability of results with data from traditional gravimetric analyses - the gravimetric resolution attained by the centrifuge is the same as that of 4-digit weighing scales used in established gravimetric analysis. The same degree of mass deposition can be achieved in the centrifuge as with vacuum filtration so there is no difference between the amounts of solids analyzed.
- Universal application – apart from the aspects contributing towards compatibility with norms (variable detection levels, wide sampling volume range), the technique can also be used for a broad spectrum of (even combustible) fluids provided this is aspect taken into account in the safety concept.
- Compact - only one device is required for the analysis rather than the three separate devices for traditional gravimetric analysis. However, the technique is only partially suitable as a basis for a sensor to integrate in a production line, because a centrifuge comprising a rotor, drive and base cannot be randomly scaled

The technique developed for the rapid gravimetric analysis of contamination particles in suspension also provides a broad basis for further applications and developments:

- The method can be implemented not only to analyze contamination in fluids but also to assess different types of particles. For example, it could be used to determine the proportion of pigment in paints, the mass of active substance carriers in drugs or the amount of abrasive substances in lapping agents. Accelerated filtration is especially advantageous in the nano particle range.
- By measuring the magnitude and phase of the unbalance signal, it would also be possible to extend the technique by adding more filter beakers to the rotor than the two currently used. In this way, more analyses could be performed without having to stop the rotor and change the analysis filter, thus increasing the sampling throughput.

10 Literatur

- Alles 2000 Alles, C., M.: Prozessstrategien für die Filtration mit kompressiblen Kuchen
Karlsruhe, Univ. (TH), Fak. Für Chemieingenieurwesen und Verfahrenstechnik, Diss., 2000
- Ament 2001 Ament, Ch.: Eine Einführung in die statistische Versuchsplanung (2001)
<http://www.imtek.de/content/pdf/public/2002/sfb570-2002.pdf>
(11.08.08)
- Aral 2003 Aral AG: Datenblatt-Nr. 6004.002, Aral Bremsflüssigkeit XHS DOT 5
<http://www.aral-extranet.de/sidab/glis.php?id=456286&lang=de>
(18.7.08)
- Aurich 2006 Aurich, J.: Span Sauber – Ergebnisbericht der Untersuchung zur Beherrschung der Sauberkeit von zerspanend hergestellten Bauteilen.
Kaiserslautern, Techn. Univ., Lehrstuhl für Fertigungstechnik und Betriebsorganisation, Studie 2006.
- BASF 2005 BASF AG: Sicherheitsdatenblatt, Glysantin* G 33-00 F
<http://gwu.hagebau.de/docs/235155.pdf> (18.7.08)
- Batel 1961 Batel, W.: Menge und Verhalten der Zwischenraumflüssigkeit in körnigen Stoffen.
In: Chemie Ingenieur Technik 33 (1961) 8, S. 541-547.
- Behrning 2004 Behrning, S.: Schieblehre der Reinigungstechnik.
In: MaschinenMarkt (2004) 27, S. 16-18.
- Berres 2002 Berres, S.; Bürger, R.: On gravity and centrifugal settling of polydisperse suspensions forming compressible sediments.
In: International Journal of Solids and Structures 40 (2003) 19, S. 4965-4987.
- Bockhorn 1994 Bockhorn, H.: Soot formation in combustion.
In: Chemical Physics 59, Springer-Verlag, Heidelberg (1994).
- Braun 2004 Braun; Jung, R.: Sauberkeit und Korrosionsschutz in der Prozess- und Logistik-Kette
In: parts2clean Fachforum 2004, Messe Friedrichshafen, 26. - 28. Oktober 2004, Friedrichshafen.

- Bucher 2005 Bucher, E.; Bürkner, G.: Technische Oberflächenreinheit in der Praxis – Möglichkeiten und Grenzen eines prozessübergreifenden Ansatzes.
In: Pall Symposium „Saubere Fluide, professionelle Reinigungstechnik, reine Bauteile“, 01. und 02. März 2005, Hanau.
- Bürger 2001 Bürger, R.; Concha, F.; Karlsen, K. H.: Phenomenological model of filtration processes: 1. Cake formation expression
In: Chemical Engineering Science 56 (2001) 15, S. 4537-4553.
- Buschbeck 2006 Buschbeck, A., SCHENCK RoTec GmbH, Landwehrstraße 55, 64293 Darmstadt
Diskussion zur Unwuchtmessung an Analysezentrifugen, Stuttgart, 04.12.2006, 10.00 Uhr.
- Buttenhauser 2005 Buttenhauser, R.: Technische Sauberkeit an funktionsgestaltenden Automobilteilen – Erfahrungsbericht des Audi Konzerns.
In: Pall Symposium „Saubere Fluide, professionelle Reinigungstechnik, reine Bauteile“, 01. und 02. März 2005, Hanau.
- BvL 2007 Process control unit 1 – libelle.
BvL Oberflächentechnik GmbH, Emsbüren, 2007 – Firmenschrift.
- Darcy 1856 Darcy, H.: Experiences concernant la loi de l'écoulement de l'eau à travers les sables, et des considerations generals relatives aux sources.
In: Les Fontaines publiques de la ville de Dijon, Paris, Victor Dalmont, S. 559-603.
- Defren 2002 Defren, K.: Bestimmung fester Verunreinigungen in Hydraulikflüssigkeitn.
In: Siegfried, Martin, u. a.: Filtration, Druckflüssigkeit und Reinheitsgrad in der Fluidtechnik: Einführung in Theorie und Praxis, 2., vollst. Neubearb. Aufl., Renningen-Malmsheim: expert-Verlag, 2002, S. 137-150.
- DIN 51385 1991 DIN 51385 1991-06: Schmierstoffe; Kühlschmierstoffe; Begriffe.
- DIN 51750-1 1990 DIN 51750 Teil 1 1990-12: Prüfung von Mineralölen – Probenahme – Allgemeines.
- DIN 51750-2 1990 DIN 51750 Teil 2 1990-12: Prüfung von Mineralölen – Probenahme – Flüssige Stoffe.
- DIN 55319-3 2007 DIN 55319 Teil 3 2007-09: Statistische Verfahren - Teil 3: Qualitätsfähigkeitskenngrößen zur Beurteilung von Messprozessen bei multivariat normalverteilten Messergebnissen

DIN 58355-2 2005	DIN 58355 Teil 2 2005-01: Membranfilter – Teil 2: Prüfung des Blasen-drucks.
DIN EN 228 2004	DIN EN 228 2004-03: Kraftstoffe für Kraftfahrzeuge – Unverbleite Otto-kraftstoffe – Anforderungen und Prüfverfahren.
DIN EN 590 2004	DIN EN 590 2004-03: Kraftstoffe für Kraftfahrzeuge – Dieseldieselkraftstoff – Anforderungen und Prüfverfahren.
DIN EN 12662 2008	DIN EN 12662-01 Flüssige Mineralölerzeugnisse – Bestimmung der Ver-schmutzung in Mitteldestillaten.
DIN EN 14214 2003	DIN EN 14214 2003-11: Kraftstoffe für Kraftfahrzeuge – Fettsäure-Methylester (FAME) für Dieselmotoren – Anforderungen und Prüfverfah-ren.
DIN EN ISO 6246 1998	DIN EN ISO 6246 1998-02: Mineralölerzeugnisse – Abdampfdruckstand von leichtflüchtigen und Mitteldestillat-Kraftstoffen – Aufblasverfahren.
DIN EN ISO 7027 2000	DIN EN ISO 7027 2000-04: Wasserbeschaffenheit – Bestimmung der Trü-bung.
DIN EN ISO 14644-1 1999	DIN EN ISO 14644 Teil 1 1999-07: Reinräume und zugehörige Reinraumbereiche – Teil 1: Klassifizierung der Luftreinheit.
DIN ISO 7475 2004	DIN ISO 7475 2004-04: Mechanische Schwingungen – Auswuchtmaschi-nen – Verkleidung und andere Schutzmaßnahmen für die Messstation.
Dongmann 2006	Dongmann, D.; Harnau, G.: Nass-in-nass-Reinigung von gleitgeschliffe-nen Werkstücken. In: Schleifen und Polieren (2006) 4, S. 54-57.
Dorndorf 2003	Dorndorf, M.: KombiSens – Ein Sensorsystem zur Detektion von partikulä-ren und filmischen Kontaminationen auf technischen Oberflächen. In: Reinigungsprozesse bei der Metallbearbeitung 2003 – Im Spannungsfeld zwischen Qualität, Kosten und Zeit, Fraunhofer IPA Technologiefo-rum F 98, 9. Dezember 2003, Stuttgart, S. 99-119.
Ecke 2008	Ecke, N.: Technische Sauberkeit – Analysesystem Lichtmikroskop. In: Technische Sauberkeit von Metalloberflächen, Fa. Würth, Fachseminar Technik, 20. November 2008, Bad Mergentheim.

- Ernst 2006 Ernst, C.; Rochowicz, M.: Sauberkeit als Ganzes.
In: Technische Sauberkeit von Bauteilen – Herausforderung für den Produktionsprozess, Fraunhofer IPA Workshop F 127, 16. März 2006, Stuttgart, S. 7-17.
- Ernst 2008 Ernst, Ch.: Flüssigkeitspartikelmessung und Reinstmedien
In: Tagungsband Fertigen unter reinen Bedingungen – Messtechnisches Praktikum, 09.-10. September 2008, Stuttgart, Fraunhofer IPA. Stuttgart, 2008.
- FhG-IPA 2001 Inhaltliche Zusammenfassung des Fraunhofer IPA Industrieworkshops »Restschmutz effektiv – Strategiefindung für zukünftige Entwicklungsprozesse«, 07.03.2001.
- FhG-IPA 2007 Auswertung der Gruppenarbeit des Fraunhofer IPA Industrieworkshops »Sauberkeit in der Montage«, 30.03.2007.
- Fel 2001 Offenlegungsschrift DE 100 38 060 A1 (2001-05-03)
Fel, A.: Unwuchtausgleichsvorrichtung für Zentrifugen.
- Fesl 2007 Fesl, G.: Filtration in der Industriellen Teilereinigung.
In: parts2clean Fachforum 2007, Neue Messe Stuttgart, 09. – 11. Oktober 2007 Stuttgart.
- Feustel 2007 Feustel, M.: Umfassende Partikel-Charakterisierung.
In: GIT Labor-Fachzeitschrift (2007) 4, S. 315-316.
- Fischer Fischer, N.: Fachpraktikumsversuch „Schwingungsanalyse“, o. J.
http://www.cam.unisaarland.de/lehre/oberstufenlabor/Download/Skript_Schwingungsanalyse.pdf (14.08.08)
- Freiler 2001 Freiler, C.: Prozesskostenreduzierung durch Vereinheitlichung von Kühlschmierstoff und Werkzeugmaschinen-schmierung.
In: Reinigungsprozesse bei der Metallbearbeitung – Systeme und Methoden zur Automatisierung und Überwachung von industriellen Reinigungsprozessen bei der Metallbearbeitung, Fraunhofer IPA Technologieforum F 69, 26. Oktober 2001, Stuttgart, S. 64-94.
- Friedmann 2002 Friedman, T.; Lustenberger, C.; Windab, E.: Filtration experiments with compressible filter cakes in centrifugal fields with superimposed static pressure.
In: International Journal of Minearal Processing 73 (2004) 2-4, S. 261-267.

- GUV 1997 Rheinischer Gemeindeunfallversicherungsverband: GUV-V7Z Unfallverhütungsvorschrift Zentrifugen, Düsseldorf, 1997.
- Gaspar 2000 Gaspar, H.; Oechsle, D.; Pongratz, E.: Handbuch der industriellen Fest/Flüssig-Filtration, 2. Auflage, Weinheim [u. a.]: WILEY-VCH Verlag, 2000
- Geers 2007 Geers, H.; Jordan, J.; Pankewitz, A.: Ultraschall extinction: Eine prozessbewährte Methode zur Partikelgrößenanalyse in hochkonzentrierten Suspensionen und Emulsionen auf dem Weg ins Labor. Sympatec GmbH System Partikel Technik, Clausthal-Zellerfeld, 2007 – Firmenschrift.
- Gerthsen 1986 Gerthsen, C.; Kneser, H.; Vogel, H.: Physik, 15. Auflage, Berlin [u. a.]: Springer, 1986
- Gmehling 1996 Gmehling, J.; Brehm, A.: Lehrbuch der Technischen Chemie: Band 2, Grundoperationen Stuttgart [u. a.]: Thieme, 1996
- Gösel 2006 Gösel, C.-H.: Anforderungen hinsichtlich Restverschmutzung/Teilesauberkeit bei Lenksystemen. In: Fachtagung Industrielle Reinigung 2006, Münchner Werkstofftechnik-Seminare, 09. und 10. März 2006, München.
- Gommel 2006 Gommel, U.: Verfahren zur Bestimmung der Reinraumtauglichkeit von Werkstoffpaarungen. Heimsheim: Jost-Jetter, 2006 (IPA-IAO Forschung und Praxis, 445) Stuttgart, Univ., Fak. Konstruktion- und Fertigungstechnik, Diss. 2006.
- Grossmann 2005 Grossmann, A., Daimler AG, Mercedesstrasse, 70327 Stuttgart. Diskussion über die Konzeption einer automatisierten Analyseanlage für Gebrauchttöle, Stuttgart, 08.05.2005, 10:00 Uhr.
- Grossmann 2007 Grossmann, A.: Technische Sauberkeit von funktionsgestaltenden Automobilteilen. In: Technische Sauberkeit von Metalloberflächen, Institut für Umformtechnik, Seminar 3407, 08. November 2007, Lüdenscheid.

- Gröninger 2001 Gröninger, H.: Prozesskontrolle in der wässrigen Reinigungstechnologie. In: Reinigungsprozesse bei der Metallbearbeitung – Systeme und Methoden zur Automatisierung und Überwachung von industriellen Reinigungsprozessen bei der Metallbearbeitung, Fraunhofer IPA Technologieforum F 69, 26. Oktober 2001, Stuttgart, S 107-126.
- Grün 2006a Grün, R.: Reinigungstechnik – Vom „Entfetten“ zum integrierten Prozessschritt. In: Technische Sauberkeit von Bauteilen – Herausforderung für den Produktionsprozess, Fraunhofer IPA Workshop F 127, 16. März 2006, Stuttgart, S. 49-67.
- Grün 2006b Grün, R.: Auswirkungen der Richtlinie VDA 19 auf den Zulieferer und warum wird die Anforderung an die Partikelfreiheit auf diesen übertragen. In: Technische Sauberkeit von Metalloberflächen, Institut für Umformtechnik, Seminar 19. Mai 2006, Lüdenscheid.
- Grün 2008 Grün, R.: Industrielle Teilereinigung. In: Technische Sauberkeit von Metalloberflächen, Institut für Umformtechnik, Seminar 2308, 17. Juni 2008, Lüdenscheid.
- Guggeis 2006 Guggeis, J.: Bauteilkontamination aus montagetechnischer Sicht. In: Fachtagung Industrielle Reinigung 2006, Münchner Werkstofftechnik-Seminare, 09. und 10. März 2006, München.
- Haase 2003 Haase, B.: Qualitätssicherung in der Oberflächentechnik, Oberflächenzustand, Reinigungsmittel und –verfahren, Prozesskontrolle und –analytik. In: Workshop Industrielle Reinigung 2003, Münchner Werkstofftechnik-Seminare, 27. und 28. März 2003, München.
- Hemming 1991 Hemming, W.: Verfahrenstechnik, 6. Auflage, Würzburg: Vogel, 1991.
- Huck 2008 Huck, D.: Partikelform – ein bedeutender Parameter in der pharmazeutischen Fertigung (2008). <http://www.chemie.de/articles/d/61206/> (10.04.2008)
- Hünnekes 2002 Hünnekes, E.: Untersuchungen zur katalytischen Oxidation von submikronen Kohlenstoffpartikeln aus motorischen Abgasen. Aachen, Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule, Fakultät Maschinenwesen, Diss. 2002.

- Hwang 2001 Hwang, K.; Chu, W.; Lu, W.: A method to determine the cake properties in centrifugal dewatering.
In: Separation Science and Technologie, 36 (2001) 12, S. 2693-2706.
- HYDAC 2004 Fluidcontrolling Kontaminationsfibel
HYDAC Filtertechnik GmbH, Sulzbach/Saar, 2004 – Firmenschrift.
- HYDAC 2007 Sauberkeitsfibel – Technische Sauberkeit von Bauteilen und Systemen.
HYDAC Filtertechnik GmbH, Sulzbach/Saar, 2007 – Firmenschrift.
- ISO 4405 1991 ISO 4405 1991-05: Hydraulic fluid power – Fluid contamination – Determination of particulate contamination by the gravimetric method.
- ISO/CD 4405 2003 ISO/CD 4405 2003-02: Hydraulic fluid power – Fluid contamination – Determination of particulate contamination by the gravimetric method (revision of ISO 4405: 1991) gestoppt.
- ISO 4407 2002 ISO 4407 2002: Hydraulic fluid power – Fluid contamination – Determination of particulate contamination by the counting method using an optical microscope.
- ISO 12103-1 1997 ISO 12103-1 1997-12: Road vehicles – Test dust for filter evaluation – Part 1: Arizona test dust.
- ISO 12345 2002 ISO 12345 2002-11: Diesel engines – Cleanliness assessment of fuel injection equipment.
- ISO 13319 2007 ISO 13319 2007-07: Determination of particle size distributions – Electrical sensing zone method.
- ISO 16232-6 2007 ISO 16232 2007-06: Road vehicles – Cleanliness of components of fluid circuits – Part 6: Particle mass determination by gravimetric analysis.
- ISO 16232-7 2007 ISO 16232 2007-06: Road vehicles – Cleanliness of components of fluid circuits – Part 7: Particle sizing and counting by microscopic analysis.
- ISO 18413 2002 ISO 18413 2002-10: Hydraulic fluid power – Cleanliness of parts and components – Inspection document an principles related to contaminant collection, analysis and data reporting.
- Jung 2007 Jung, R.: Sauberkeit und Korrosionsschutz in der Prozess- und Logistikkette.
In: Technische Sauberkeit von Metalloberflächen, Institut für Umformtechnik, Seminar 3407, 08. November 2007, Lüdenscheid.

- Kaindl 2007 Kaindl, J.; Hiltl, M.: Möglichkeiten und Grenzen mikroskopischer Verfahren in der Partikleanalyse.
In: parts2clean Fachforum 2007, Neue Messe Stuttgart, 09.-11. Oktober 2007 Stuttgart.
- Klöck 2004 Klöck, W.; Dasch, M.; Rein, R.: Identifikation von Partikeln bestimmter Werkstoff-Klassen mit Hilfe der Mikro-Röntgenanalytik.
In: parts2clean Fachforum 2004, Messe Friedrichshafen, 26.-28. Oktober 2004, Friedrichshafen.
- Köberle 2004 Köberle, K.: Anforderungen an die Reinigungstechnik für Erzeugnisse mit hoher Sauberkeit.
In: Fachtagung Industrielle Reinigung 2006, Münchner Werkstofftechnik – Seminare, 18. und 19. März 2004, München.
- Karl 2005 Karl, H.: 10 Jahre praktische Erfahrung rund um das Thema Bauteilreinheit.
In: Pall Symposium „Saubere Fluide, professionelle Reinigungstechnik, reine Bauteile“, 01. und 02. März 2005, Hanau.
- Keller 1997 Offenlegungsschrift DE 43 35 119 C2 (1997-11-20)
Keller, B.: Laborzentrifuge mit Unwuchtabschaltung.
- Koch 1997 Patentschrift DE 195 08 792 C2 (1997-07-17)
Koch, M.: Vorrichtung zum selbständigen Ausgleich einer Unwucht bei einem um eine Rotorachse rotierbaren Rotor.
- Krieg 2007 Krieg, M.: Markt- und Trendanalyse in der industrielle Teilereinigung Studie der Fraunhofer-Allianz Reinigungstechnik, Berlin. Fraunhofer IPK 2007.
- Krines 2006 Krines, P.: Das Vorgehen bei der Restschmutz-Grenzwertfestlegung von Bauteilen.
In: Technische Sauberkeit von Bauteilen – Herausforderung für den Produktionsprozess, Fraunhofer IPA Workshop F 127, 16. März 2006, Stuttgart, S. 18-34.
- Latz 2004 Latz, A.; Wiegmann, A.: Filtermaterialdesign per Software.
In: LITUS (2004) 1, S. 38-39.

- Mann 2004 Mann, W.; Meindorf, Th.: Multisensorsystem zur Überwachung von Hydraulikflüssigkeiten.
In: "Intelligent Solutions by Fluid Power" – 4th International Fluid Power Conference, TU Dresden, Institut für Fluidtechnik, 25. und 26. März 2004, Dresden, S. 297-310.
- Matala 2004 Matala de Mazza, C.: Das Pall Component Cleanliness Concept.
In: parts2clean Fachforum 2004, Messe Friedrichshafen, 26. – 28. Oktober 2004, Friedrichshafen.
- Metzger 2005 Metzger, J.: Moderne Auswertemethoden bei der Bestimmung der Bauteilreinheit – die mikroskopische Bildanalyse.
In: Pall Symposium „Saubere Fluide, professionelle Reinigungstechnik, reine Bauteile“, 01. und 02. März 2005, Hanau.
- Metzger 2008 Metzger, J.: JOMESA Meßsysteme GmbH, Adalperostr. 29, München.
Diskussion über Trends in der Sauberkeitsanalyse, Stuttgart, 04. Juni 2008, 17:45h.
- Missbach 2007 Missbach, M.: Sedimentationszentrifuge zur Größenanalyse von Nanopartikeln.
In: GIT Labor-Fachzeitschrift (2007) 4, S. 312-315.
- MITAN 2007 MITAN Mineralöl GmbH: Sicherheitsdatenblatt Alpine Brake Fluid DOT 4
http://mitanmineraloel.com/Datenblaetter_si_fertig/ALPINEBrakeFluidDOT4.pdf (18.07.08)
- Modrich 2003 Modrich, K.: Qualitätsorientierte Prozessüberwachung.
In: Reinigungsprozesse bei der Metallbearbeitung 2003 – Im Spannungsfeld zwischen Qualität, Kosten und Zeit, Fraunhofer IPA Technologieforum F 98, 9. Dezember 2003, Stuttgart, S. 48-64.
- MontSa 2007 Fraunhofer IPA: Kick-Off-Treffen »Industrieverbund Montagesauberkeit – MontSa«, (14. 09.2007) Anhang zum Protokoll.
- Nicolaou 2003 Nicolaou, I.: Kuchen bildende Filtration von Suspensionen und Filterberechnung.
In: Chemie Ingenieur Technik 75 (2003) 9, S. 1-15.
- Nirschl 2005 Nirschl, H. u. a.: Fest-Flüssig-Trennung. Hochschulkurs
Karlsruhe: Univ. (TH), Institut für Mechanische Verfahrenstechnik und Mechanik 19.-23. September 2005.

- PARTICLE METRIX 2004 Überblick über Partikelgrößenmesstechniken für flüssig – disperse Stoffe. PARTICLE METRIX GmbH, Meerbusch 2004 – Firmenschrift.
- Penz 2007 Penz, O.: Reinigungstechnik, chemisch-physikalische Grundlagen. In: Technische Sauberkeit von Metalloberflächen, Institut für Umformtechnik, Seminar 3407, 08. November 2007, Lüdenscheid.
- Petzke 2007 Petzke, P.: Prozessanalyse und –überwachung mit einem Blasendrucktensiometer der neuen Generation. In: parts2clean Fachforum 2007, Neue Messe Stuttgart, 09. – 11. Oktober 2007 Stuttgart.
- Peuchot 2007 Peuchot, C.; Couturier, S.: How to improve the efficiency of a washing process. In: parts2clean Fachforum 2007, Neue Messe Stuttgart, 09. – 11. Oktober 2007 Stuttgart.
- Powder Technology 2008 Powder Technology Inc.: Material Savety data sheet, 2008 <http://www.powdertechnologyinc.com/msds/01msdsArizonaTestDust010908.doc> (14.08.08)
- Reif 1990 Reif, F. et al.: Entfeuchtungskinetik von feinkörnigen Produkten im Zentrifugalfeld. In: Aufbereitungs-Technik 31 (1990) 3, S. 117-125.
- Reilhofer 1995 Offenlegungsschrift DE 43 34 939 A1 (1995-04-20) Reilhofer, J.: Verfahren und Anordnung zum Feststellen einer vorgegebenen Grenzwertbedingung für den Zustand einer in einer Zentrifuge behandelten Suspension.
- Richard 2008 Richard, T.: Zusammenfassung der Verordnung zur Umsetzung der Richtlinie 1999/13/EG über die Begrenzung von Emissionen flüchtiger organischer Verbindungen. http://www.bauteilreinigung.de/index.php?module=wissensspeicher&func=display_article&extern_article_id=279 (19.7.08).
- Rochowicz 2003a Rochowicz, M.: „Auf dem Weg zur Restschmutznorm“. In: Workshop Industrielle Reinigung 2003, Münchner Werkstofftechnik-Seminare, 27. und 28. März 2003, München.

- Rochowicz 2003b Rochowicz, M.: Reproduzierbare Sauberkeitsanalytik – 3D-Reinigungs- und Prüfanlage.
In: Reinigungsprozesse bei der Metallbearbeitung 2003 – Im Spannungsfeld zwischen Qualität, Kosten und Zeit, Fraunhofer IPA Technologieforum F 98, 9. Dezember 2003, Stuttgart.
- Rochowicz 2004 Rochowicz, M.; Krieg, M.: Auf hohem Niveau – Anforderungen der Automobilindustrie an die Reinigungstechnik.
In: MO Metalloberfläche 58 (2004) 5, S. 29-31.
- Rochowicz 2005 Patentschrift DE 103 55 00 B3 (2005-09-01)
Rochowicz, M.; Grimme, R.: Filterzentrifuge mit Sensor zur Massenbestimmung von Filtrationsrückständen.
- Rochowicz 2006a Rochowicz, M.; Grimme, R.: Überwachung des Partikelgehalts – Sensorsystem für Reinigungsbäder.
In: JOT Journal für Oberflächentechnik 46 (2006) 3, S. 64-65.
- Rochowicz 2006b Rochowicz, M.; Ernst, C.: VDA 19 – Technische Sauberkeit als messbares Qualitätsmerkmal.
In: JOT Journal für Oberflächentechnik 46 (2006) 9, S. 60-63.
- Rochowicz 2007 Rochowicz, M.: Sauber und rein in der Fertigung – Metallverarbeitung mit Reinraum- und Sauberraumtechnik.
In: MO Metalloberfläche 61 (2007) 4, S.24-27.
- Rochowicz 2008a Rochowicz, M.; Grimme, R.: Sauberkeitstechnik im Wandel – Neue Aufgaben für die Reinigung.
In: JOT Journal für Oberflächentechnik, Sonderheft Industrielle Reinigungstechnik 48 (2008) 1, S. 12-14.
- Rochowicz 2008b Rochowicz, M.: Inspektion technischer Oberflächen
In: Tagungsband Fertigen unter reinen Bedingungen – Messtechnisches Praktikum, 09.-10. September 2008, Stuttgart, Fraunhofer IPA. Stuttgart, 2008.
- Rochowicz 2008c Rochowicz, M.: „Technisch saubere Bauteile“ stellen neue Herausforderungen an die Konstruktion.
In: Konstruktionspraxis, Sonderheft 5 (2008), S. 12-14.
- Saulich 2006 Saulich, G.: Technische Sauberkeit an funktionsgestaltenden Automobilteilen – Erfahrungsbericht des Audi Konzerns.
In: Technische Sauberkeit von Metalloberflächen, Institut für Umformtechnik, Seminar 19. Mai 2006, Lüdenscheid.

- Schäfenacker 2003 Schäfenacker, J.; Schmidt, S.: Erstellung eines Konzepts zur In-Situ Massenbestimmung bei der Partikelfiltration in Zentrifugen.
Stuttgart, Berufsakademie Ausbildungsbereich Technik, Fachrichtung Mechatronik, Studienarbeit 2003.
- SCHENCK 2008 Smart Balancer.
SCHENCK RoTec GmbH, Darmstadt, 2008 – Firmenschrift.
- S&S 2004 Membranfiltration
Schleicher und Schuell, Einbeck – Firmenschrift.
<http://www.s-und-s.de/filtration> (12.6.2004)
- Schließer 1999 Schließer, J.: Untersuchung von Reinheitssystemen zur Herstellung von Halbleiterprodukten.
Berlin [u. a.]: Springer, 1999
(IPA-IAO Forschung und Praxis, 281)
Stuttgart, Univ., Fak. Konstruktion- und Fertigungstechnik, Diss. 1999.
- Schittek 2007 Schittek, T.: Durchführung und Darstellung einer Prozesskettenanalyse.
In: parts2clean Fachforum 2007, Neue Messe Stuttgart, 09. – 11. Oktober 2007 Stuttgart.
- Schmauz 2004 Schmauz, G.; Grimme, R.: Direktinspektion von Bauteilen.
In: parts2clean Fachforum 2004, Messe Friedrichshafen, 26. – 28. Oktober 2004, Friedrichshafen.
- Schneider 2005 Schneider, B.: Pflege von Entfettungsbädern zur Standzeitverlängerung und konstant hoher Bauteilsauberkeit.
In: Pall Symposium „Saubere Fluide, professionelle Reinigungstechnik, reine Bauteile“, 01. und 02. März 2005, Hanau.
- Schüle 2004 Schüle, A.: Prüfverfahren zur in-situ-Erkennung von Biokontamination auf technischen Oberflächen.
Heimsheim: Jost-Jetter, 2004
(IPA-IAO Forschung und Praxis, 402)
Stuttgart, Univ., Fak. Konstruktion- und Fertigungstechnik, Diss. 2003.
- Seyfert 2004 Seyfert, C.: Take a smell at your oil – A new approach towards online oil condition monitoring.
In: “Intelligent Solutions by Fluid Power – 4th International Fluid Power Conference, TU Dresden, Institut für Fluidtechnik, 25. und 26. März 2004, Dresden, S. 321-329.

- Sobisch 2007 Sobisch, T.; Lerche, D.: Characterization of interparticle forces for solid-liquid separation processes using multisample analytical centrifugation. In: Filtech 2007 International Conference & Exhibition for Filtration and Separation Technology, 27. Februar bis 01. März 2007, Wiesbaden, Page I-142 - I-149.
- Solberg 1999 United States Patent 5900590 (1999-05-04)
Solberg, R.; Lorenz, R.: Centrifugal measurement of mass.
- Stadager 1996 Stadager, C.: Die Funk-Becherzentrifuge zur kontinuierlichen Messung des Entfeuchtungsverhaltens von Filterkuchen.
In: Chemie Ingenieur Technik 68 (1996) 9, S. 1165.
- Steffen 2004 Steffen, R.: Magnetlager Prinzip und Berechnungsgrundlagen, [2004]
<http://www.rolandsteffen.de/Magnetlager.pdf> (27.7.08).
- Strixner 2004 Strixner, S.: Baugruppenreinigung in In-Line Anlagen.
In: parts2clean Fachforum 2004, Messe Friedrichshafen, 26. – 28. Oktober 2004, Friedrichshafen.
- Valet 2006 Valet, O.: Automatische Partikelidentifikation – Aufklärung von Mikrometer Kontaminationen ab 500 nm.
Rap.ID Particle Systems GmbH, Berlin, 2006 – Firmenschrift.
- Vauck 1994 Vauck, W.; Müller, H.: Grundoperationen chemischer Verfahrenstechnik 10., durchges. Auflage; Leipzig, Stuttgart: Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, 1994.
- VDA 2003 VDA: Prüfprozesseignung – Verwendbarkeit von Prüfmitteln, Eignung von Prüfprozessen, Berücksichtigung von Messunsicherheiten. 1. Auflage Frankfurt a. M.: VDA, 2003.
(Qualitätsmanagement in der Automobilindustrie; 5).
- VDA 2005 VDA: Prüfung der technischen Sauberkeit – Partikelverunreinigungen funktionsrelevanter Automobilteile. 1. Auflage Frankfurt a. M.: VDA, 2004
(Qualitätsmanagement in der Automobilindustrie; 19).
- VDI 2762 1997 VDI 2762 1997-02: Filtrierbarkeit von Suspensionen – Bestimmung des Filterkuchenwiderstandes.
- VDI 2762-1 2006 VDI 2762 Blatt 1 2006-09: Mechanische Fest-Flüssig-Trennung durch Kuchenfiltration – Übersicht.

- VWR 2004 VWR International: Ihr Handbuch für die Filtration. Filtrationskatalog, Darmstadt, 2004, Firmenschrift.
- Wearcheck 1999 Das Common-Rail-System – eine Herausforderung für Diesel-Motorenöle
In: Öl Checker Winter 1999, Brannenburg: Wearcheck GmbH, 1999, Firmenschrift.
- Wearcheck 2000 Mit der FT-Infrarot-Spektroskopie der Oxidation auf der Spur
In: Öl Checker Frühjahr 2000, Brannenburg: Wearcheck GmbH, 2000, Firmenschrift.
- Wegener 2002 Wegener, K.: Prozessintegriertes Reinigen und Prüfen.
In: Reinigungsprozesse bei der Metallbearbeitung 2002 – Bauteilreinigung, Sauberkeitskontrolle und Prozessautomatisierung, Fraunhofer IPA Technologieforum F 83, 6. Dezember 2002, Stuttgart, S. 105-124.
- Wengeler 2004 Wengeler, R.; Nirschl, H.: Dispergierung und Strukturierung nanoskaliger Agglomerate.
In: Teipel, U. (Hrsg.): Produktgestaltung in der Partikeltechnologie 2. Symposium Partikeltechnologie 17. und 18. Juni 2004, Fraunhofer ICT, Pfinztal, S. 39-48.
- Westrup 2005 Westrup, V.: Wässrige Systeme für die Oberflächenbehandlung – Reinigen / Entfetten / Passivieren.
In: Pall Symposium „Saubere Fluide, professionelle Reinigungstechnik, reine Bauteile“, 01. und 02. März 2005, Hanau.
- Werner 2008 Werner, D.: VDA-QMC, An den Drei Haasen 31, Oberursel.
Telefonat über VDA Band 19, Stuttgart/Oberursel, 26. Mai 2008, 15:30h.
- Weidhofer 2001 Weidhofer, J.; Winker, N.: Dieselmotor-Emissionen unter besonderer Berücksichtigung von Ultrafeinstaub (2001)
http://www.akpf.org/pub/2001_weidhofer.pdf (25.7.08).
- Willmann 2006 Willmann, von, B.: Fertigung und Montage der einzelnen Komponenten eines Diesel Common Rail Einspritzsystems.
In: Technische Sauberkeit von Bauteilen – Herausforderung für den Produktionsprozess, Fraunhofer IPA Workshop F 127, 16. März 2006, Stuttgart, S. 90-98.

- Winterhagen 2008 Winterhagen, J.: Bosch: Common-Rail-System mit 3.000 bar in der Entwicklung.
All4engineers – Automobiltechnik – Nachrichten (2008)
<http://www.all4engineers.com/index.php;do=show/alloc=1/lng=de/id=7244/site=a4e/sid=01c12014613832eb50d208a90ac12e4f> (06.2.08)
- Wirtschaftsministerium Baden-Württemberg Wirtschaftsinisterium Baden-Württemberg: Kühlschmierstoffe für die spanende und umformende Metallbearbeitung, o. J.
<http://www.umweltschutz-bw.de/?lvl=2464&word=Kühlschmierstoffe> (18.7.08)
- Wittmer 2005 Wittmer, S.: Flexible Korngrößenmessung mit der CPS-Scheibenzentrifuge.
In: Lot Oriel: Spectrum 99, Darmstadt, 2005 – Firmenschrift.
- Zeile 2008 Zeile, H. P.: Saubere Produkte bedeutet mehr als Reinigen.
In: Technische Sauberkeit von Metalloberflächen, Fa. Würth, Fachseminar Technik, 20. November 2008, Bad Mergentheim.

